COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-SEPTIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-SEPTEMBRE 1978

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1978

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. – *Vérification précise des spectres théoriques de l'impédance opérationnelle de diffusion convective pour une électrode à disque tournant.* Note (*) de

Mohamed Etman, Eugène Levart et **Gérard Scarbeck,** transmise par M. Paul Caro.

L'impédance opérationnelle d'une électrode à disque, tournant de 4 à 256 tr/s, a été mesurée au contact d'une solution de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ dans une cellule à deux électrodes. L'erreur résultant de la contribution de la contre-électrode a pu être évitée en limitant convenablement le temps d'observation. Les écarts à la théorie ne dépassent pas 2 %, sauf pour la plus petite électrode où ils atteignent 5 % pour des fréquences intermédiaires aux faibles vitesses de rotation.

Measurements of the operational impedance of platinum RDEs (*diameters* 4.0 *to* 9.8 mm; *rotation speeds* 4 *to* 256 rev.s^{-1}) *in an equimolar solution of* 0.01 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ *in* 2 M NaOH *at* 25°C *have been achieved in a two electrode cell using the pulse technique over the frequency range up to* ~ 10 kHz. *The influence of the counter-electrode was eliminated by recording the system response in the correct time domain. The difference between theoretical predictions and experimental results was less than* 2 % *for the larger electrodes. At low rotation speeds in intermediate frequency range* (~ 2 Hz), *the smallest one gave errors* ~ 5 %.

Pour une électrode à disque tournant en régime hydrodynamique laminaire et permanent, on constate que les spectres d'impédance, calculés *a priori* à partir de l'équation instationnaire de diffusion convective [([1]) à ([5])], n'ont pas encore été confirmés expérimentalement de façon précise pour un système nernstien par la méthode d'impédance opérationnelle. Cette méthode, qui consiste à effectuer la transformation de Laplace d'une réponse indicielle, est mieux adaptée à l'étude de systèmes évolutifs que la mesure directe de l'impédance complexe à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert. Cette dernière technique a été préférée par Deslouis et coll. ([6]) pour une étude de la réduction de l'ion ferricyanure en milieu NaOH 2 M. Les spectres bruts, présentés dans ce travail, ont été analysés dans la référence ([5]) compte tenu de la contribution des différents phénomènes parasites, et un accord global satisfaisant avec la théorie de la diffusion convective a été constaté.

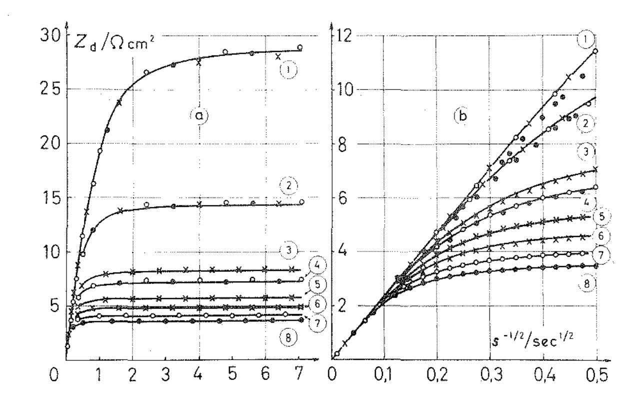
C'est pourquoi, avant d'entreprendre toute étude expérimentale nouvelle en régime évolutif, nous avons cru devoir éprouver, sur un système connu, la validité des résultats pouvant être obtenus à l'aide d'un dispositif à disque tournant, spécialement conçu sur l'initiative de D. Schuhmann pour les mesures d'impédance, et dont la grande précision et la fiabilité ont déjà été prouvées en régime stationnaire jusqu'à 200 tr/s ([7]).

Nous avons choisi dans ce travail les conditions à la fois aussi proches que possible de la réversibilité et permettant la connaissance précise des concentrations à l'interface. Pour répondre à ce double souci, nous avons adopté le système ferro-ferricyanure, reconnu comme très rapide en milieu NaOH 2 M [([5]) à ([7])] mais, à la différence avec les références ([5]) et ([6]), nous avons mesuré l'impédance au potentiel d'équilibre. Les deux formes étaient à la même concentration 0,01 M, faible devant celle de l'électrolyte support; ceci permettait par ailleurs de travailler au voisinage de l'impédance minimale réalisable avec une concentration totale $c_{ox}+c_{red}$ maintenue constante.

L'utilisation d'une seule forme avec la superposition d'une tension continue, nécessaire dans les études cinétiques impliquant une réaction irréversible, serait une complication

inutile dans le cas de notre étude. D'ailleurs, les résultats obtenus dans de telles conditions avec l'ion ferricyanure ne font apparaître aucune influence significative de la tension continue sur les impédances mesurées [6].

Pour assurer des conditions optimales de précision, nous avons adopté une cellule à deux électrodes et une technique impulsionnelle de mesure de l'impédance. L'abandon délibéré de l'électrode de référence nous a permis en effet d'obtenir des réponses indicielles bien reproductibles et pratiquement exemptes de parasites. Cependant, la tension relevée aux bornes d'une cellule à deux électrodes comprend, en plus de l'information propre à l'électrode étudiée, la chute ohmique dans la solution et une contribution de la contre-électrode. Comme il sera précisé ci-après, nous avons pu réaliser les conditions expérimentales rendant cette contribution négligeable.



Impédance opérationnelle d'une électrode de platine à disque tournant en milieu $K_3Fe(CN)_6$ 0,01 M + $K_4Fe(CN)_6$ 0,01 M + NaOH 2 M à 25°C : (*a*) spectres d'ensemble; (*b*) domaine de Warburg. Vitesse de rotation en tr/s : (1) 4; (2) 16; (3) 49; (4) 64; (5) 100; (6) 139; (7) 196; (8) 256. Diamètre d'électrode en millimètres : (○) 9,8; (×) 7,1; (●) 4,0. En trait continu : spectres théoriques.

Toutes les expériences décrites ci-après ont été effectuées à 25 ± 0,1°C. Trois électrodes en platine poli (diamètre 9,8, 7,1 et 4,0 mm) ont été utilisées. Les diamètres du support tournant étaient respectivement égaux à 13, 17 et 7 mm. Les vitesses de rotation étaient comprises entre 4 et 256 tr/s selon le diamètre du support. Le traitement subi par l'électrode avant les mesures a été décrit précédemment [7]. La contre-électrode était formée par une plaque de platine, placée au fond de la cellule. Le rapport entre sa surface et celle de l'électrode tournante était dans tous les cas au moins égal à 100.

Préalablement aux mesures d'impédance, nous avons dû préciser la valeur du coefficient de diffusion de l'ion ferrocyanure dans nos conditions expérimentales. Les densités de courant limite anodique, mesurées à différentes vitesses de rotation, nous ont permis de calculer $D_{red} = (4{,}71 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-6}\ cm^2 \cdot s^{-1}$. Ceci complète nos travaux antérieurs [7] qui ont donné $D_{ox} = (5{,}34 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}\ cm^2 \cdot s^{-1}$.

Les spectres d'impédance opérationnelle ont été déduits des réponses transitoires résultant d'une perturbation galvanostatiques appliquée à l'électrode tournante, initialement à l'équilibre. L'appareillage utilisé comporte, en particulier, un convertisseur analogique-numérique à mémoires (Datalab DL 905), permettant plusieurs cadences de saisie d'information entre 200 ns et 10 ms.

L'impédance mesurée représente donc la somme des impédances des deux électrodes et de la résistance de chute ohmique. Dans nos conditions expérimentales, la contre-électrode n'est que peu influencée par la convection forcée. Par conséquent, en dépit de sa grande surface, son impédance peut devenir non négligeable si l'enregistrement de la réponse est poursuivi trop longtemps après l'établissement des conditions stationnaires à l'électrode tournante. La courbe de réponse $\Delta E(t)$ présente alors deux paliers successifs, le second pouvant être situé jusqu'à 10 % au-dessus du premier qui peut passer inaperçu.

Nous avons pu remédier à cet inconvénient en limitant la durée de l'enregistrement de façon à ce qu'elle n'excède pas deux fois le temps t_c, nécessaire pour atteindre à 1 % près le premier palier de ΔE caractéristique de l'électrode tournante. Par analogie avec le raisonnement proposé pour une cellule à couche mince ([8]), le temps t_c a pu être évalué pour chaque vitesse de rotation N, en assimilant la couche de diffusion à une ligne de transmission RC finie. Cette dernière peut, à son tour, pour des temps d'observation proches de l'état stationnaire, être représentée par un circuit RC parallèle avec $RC = \delta^2/3D$, où D désigne la moyenne de D_{ox} et D_{red}, et δ l'épaisseur moyenne de la couche de diffusion, donnée par la formule de Levitch. On aboutit à l'expression $t_c = -(\ln \varepsilon)\delta^2/3D$, soit dans le cas présent, avec $\varepsilon = 0{,}01$, $t_c \approx 9/N$, où N est exprimé en tours par seconde. Il suffit donc de limiter le temps d'observation à $\sim 2\,t_c$ pour disposer d'un palier $\Delta E(t)$ stationnaire d'une longueur suffisante, tout en maintenant négligeable la contribution de la contre-électrode. L'analyse des courbes de réponse complètes, effectuée dans les temps longs confirme le bienfondé de cette affirmation.

Dans la limite $2\,t_c$ ainsi définie, plusieurs enregistrements partiels sont effectués avec différentes cadences d'échantillonnage, choisies en fonction de N. Dans tous les cas, l'amplitude du courant perturbateur est limitée de façon à ce que la valeur finale de la réponse ne dépasse pas 10 mV. Ceci permet d'assurer la proportionnalité de la réponse au signal perturbateur, condition indispensable pour pouvoir traiter le comportement du système étudié en termes d'impédance. En effectuant numériquement la transformation de Laplace de la tension et du courant, normalisés et raccordés, on obtient l'impédance brute, Z_{exp}, de la cellule. Cette opération est répétée avec toutes les valeurs du paramètre s de Laplace, qui sont nécessaires pour obtenir un spectre suffisamment fin et étendu. Compte tenu des cadences d'échantillonnage accessibles et de la chute ohmique résiduelle, la valeur maximale de s donnant un résultat encore significatif est voisine de $3 \, . \, 10^5 \, s^{-1}$ ($5 \, . \, 10^4$ Hz).

Les spectres bruts $Z_{exp} = f(s^{-1/2})$ ainsi obtenus présentent dans les hautes fréquences une portion rectiligne (droite de Warburg). Dans tous les cas, la pente mesurée, ramenée à l'unité de surface, $23{,}6 \pm 0{,}02 \, \Omega \, . \, cm^2 \, . \, s^{-1/2}$, concorde mieux qu'à 1 % près avec la valeur théorique, calculée en utilisant les valeurs de D_{ox} et D_{red} déterminées à partir des courants limites de diffusion, cathodique et anodique. L'extrapolation à fréquence infinie du segment de droite observé expérimentalement fournit la valeur de la résistance résiduelle R_Ω (0,6 à 1,5 $\Omega \, . \, cm^2$ selon le diamètre de l'électrode). En toute rigueur, dans nos conditions expérimentales, R_Ω comprend non seulement la chute ohmique mais aussi une résistance de transfert de charge, qui ne dépasse pas 0,4 $\Omega \, . \, cm^2$ ([5]), et une contribution due à la capacité de couche double, inférieure à 0,02 $\Omega \, . \, cm^2$ même à très haute fréquence.

En retranchant R_Ω des valeurs brutes de l'impédance et en les rapportant à l'unité de surface, on obtient les spectres $Z_d = f(s^{-1/2})$ pour chacune des électrodes utilisées. Ces spectres sont reproduits, à deux échelles différentes, sur les figures *a* et *b*, où sont également présentés les spectres théoriques d'impédance de diffusion convective, calculés d'après le programme précédemment publié ([2]). Pour les électrodes de 9,8 et 7,1 mm de diamètre,

l'écart entre la théorie et l'expérience ne dépasse pas 2 % jusqu'à $10^5\ s^{-1}$. Les spectres obtenus pour l'électrode de 4 mm, tout en coïncidant aussi correctement avec la théorie à 64 et à 256 tr/s, présentent à 4 et à 16 tr/s, dans leurs parties centrales, un aplatissement (voir *fig. b*), l'écart maximal à la théorie atteignant 5 % à 4 tr/s pour une valeur de s proche de $10\ s^{-1}$.

Dans tous les cas, les valeurs limites de Z_d pour $s \to 0$ coïncident à mieux qu'à 1 % près avec les valeurs de la résistance de diffusion, déduites des courants limites que nous avons mesurés par ailleurs en régime stationnaire avec une cellule à trois électrodes. En conclusion, on peut affirmer que la contre-électrode n'a apporté, dans nos conditions expérimentales, qu'une contribution négligeable à l'impédance mesurée. Ce résultat a pu être obtenu grâce à la limitation définie *a priori* de la durée d'observation de la réponse transitoire, associée à l'emploi classique d'une contre-électrode de grande surface.

Les spectres d'impédance présentés ici sont conformes aux prévisions théoriques pour un système nernstien. Les faibles écarts observés sont compatibles avec les performances de l'appareillage utilisé, sauf pour la plus petite électrode aux basses vitesses de rotation. L'ensemble de ces résultats confirme la réversibilité et la rapidité, dans le domaine de fréquence exploré, du système $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ en milieu NaOH 2 M.

(*) Séance du 29 mai 1978.

(1) J. M. Coueignoux et D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 1968, p. 245.
(2) E. Levart et D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 53, 1974, p. 77.
(3) R. V. Homsy et J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, p. 521.
(4) E. Levart et D. Schuhmann, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 17, 1974, p. 555.
(5) C. Deslouis, *Thèse*, A. O. 11014, Paris, 1975.
(6) C. Deslouis, I. Epelboin, M. Keddam et J. C. Lestrade, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 1970, p. 57.
(7) M. Etman, R. Molina, D. Schuhmann, E. Levart, O. Contamin et G. Scarbeck, *Analusis*, 5, 1977, p. 11.
(8) O. Dupré la Tour, M. Bonnemay, G. Bronœl, E. Levart et A. A. Pilla, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1569.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.,
1, place Aristide-Briand, 92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Polymorphisme sous pression du digermanate de gadolinium* $Gd_2Ge_2O_7$. Note (*) de **Geneviève Bocquillon, Jacky Maugrion** et **Jean Loriers,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Les transformations de phase du composé $Gd_2Ge_2O_7$ ont été étudiées sous pression (0-60 kbar) et à haute température. Dans ce domaine quatre phases X, B', H et P ont été mises en évidence, les phases H et P ne pouvant être obtenues que sous haute pression. La phase H est une nouvelle forme cristalline n'ayant pas été observée jusqu'à présent pour $Ln_2Ge_2O_7$ ou $Ln_2Si_2O_7$.

The phase transformations of the compound $Gd_2Ge_2O_7$ *have been studied under pressure* (0-60 kbar) *at high temperature* (600-1,300°C). *Four phases called* X, B', H *and* P *have been found. The* H *and* P *forms can only be obtained under high pressure. The* H *phase is a new one never observed so far either in* $Ln_2Ge_2O_7$ *or in* $Ln_2Si_2O_7$.

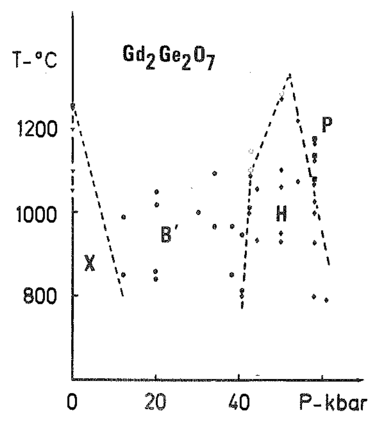
Les relations structurales existant entre les composés $M_2A_2O_7$ dépendent en premier examen des volumes respectifs des cations M et A. Cet effet a été mis en évidence en particulier par Brown et Calvo ([1]) et par Shannon et Prewitt ([2]). Pour des cations A relativement gros la plupart des composés cristallisent dans la structure pyrochlore et ne présentent que rarement un polymorphisme en fonction de la température ou de la pression, quoique par cette technique très peu d'études aient été effectuées. Au contraire pour les composés formés avec des cations A de plus petite taille on observe à la fois une grande variété de types structuraux et l'existence pour un composé donné d'un polymorphisme en fonction de la température.

Les études réalisées sur les digermanates de terre rare $Ln_2Ge_2O_7$ semblent montrer que ces composés se situent à la charnière entre les deux groupes. En effet à pression atmosphérique les structures qu'ils présentent sont diverses [([3]) à ([6])] et certaines se rattachent aux structures obtenues dans les disilicates de terre rare. Par contre sous pression, à 65 kbar et 1 100°C, certains digermanates de terre rare changent de phase et comportent alors une structure de type pyrochlore ([7]).

Nous nous sommes proposé d'effectuer une exploration plus étendue de l'effet de la pression sur les digermanates de terre rare, afin de déterminer si la phase pyrochlore demeure la seule phase haute pression de ces composés ou bien si un polymorphisme est observé comme dans le cas des disilicates de terre rare ([8]).

Notre première étude a été effectuée sur $Gd_2Ge_2O_7$ préparé à pression atmosphérique par chauffage du mélange des oxydes de composition stoechiométrique $Gd_2O_3 + 2\,GeO_2$. Pour des températures de traitement comprises entre 1 050 et 1 200°C, le composé $Gd_2Ge_2O_7$ est obtenu sous sa forme quadratique. Cette phase quadratique est identique à celle obtenue par Smolin ([3]) pour les digermanates de terre rare de petite taille. Dans ce qui suit cette forme quadratique sera appelée phase X conformément à la notation adoptée pour les disilicates de terre rare ([9]). A partir de 1 250°C la phase X commence à se transformer en une forme triclinique. Cette dernière, identifiée pour la première fois par Smolin et coll. ([5]), est la seule phase que ces auteurs aient obtenue pour $Gd_2Ge_2O_7$. Nous l'appellerons B' à cause de la grande analogie qu'elle présente avec la phase B des disilicates de terre rare. Après des traitements à 1 300°C à l'air libre on constate une perte de poids, qui correspond à un début de décomposition de $Gd_2Ge_2O_7$ avec volatilisation du germanium. Ces observations, en particulier celles concernant l'existence de la phase X pour $Gd_2Ge_2O_7$, sont en accord avec les résultats de Jouhet-Vetter et Queyroux ([6]).

L'étude sous pression a été effectuée entre 0 et 60 kbar, de 600 à 1 300°C dans un appareil du type « belt » par une méthode de traitements thermiques suivis de trempe sous pression [10]. Dans tous les essais le composé de départ est la phase X de $Gd_2Ge_2O_7$. Les échantillons sont placés dans des capsules en nitrure de bore. Les produits obtenus sont identifiés *a posteriori* par diffraction X sur poudre.



Domaines de transformation de la phase X en phases B', H et P.

Dans le domaine de pression et de température exploré on observe quatre phases différentes, les phases X, B', H et P (voir *fig.*). La phase de départ X est stable dans un très petit domaine de température; en effet la température de transition X → B' est fortement abaissée par la pression. La phase B' est stable jusqu'à 40 kbar; il semble toutefois qu'au dessus de 1 100°C,

TABLEAU I

Paramètres et densités des phases X, B', P *et* H

	$Gd_2Ge_2O_7$-X		$Gd_2Ge_2O_7$-B'		$Gd_2Ge_2O_7$-P		$Gd_2Ge_2O_7$-H
	Ce travail	D'après [6]	Ce travail	D'après [5]	Ce travail	D'après [7]	Ce travail
a (Å)	6,882	6,89	18,48	18,50	9,990	9,995	
b (Å)			6,788	6,800			
c (Å)	12,52	12,50	6,860	6,858			
α (°)			87,99	87,88			
β (°)			91,46	91,52			
γ (°)			94,47	94,55			
ρ_{calc} (g/cm³)	6,40		6,64		7,61		
ρ_{mes} (g/cm³)	6,36		6,56		7,51		7,27

dans nos conditions d'expérience, elle commence à subir une légère décomposition (*voir* les points marqués par des cercles sur la figure). En effet dans les produits correspondants, on peut généralement voir au microscope des traces de germanium métallique; quant aux diagrammes de diffraction X ils sont semblables à ceux de la phase B' avec toutefois une nette inversion des intensités des raies forte et très forte ($d = 3,098$ et $d = 3,070$). A des pressions supérieures à 40 kbar on obtient une nouvelle phase H, non encore identifiée, dont le spectre

de poudre est donné sur le tableau II. A 58 kbar, pour des températures égales ou supérieures à 1 080°C, on observe la formation de la phase P de structure pyrochlore obtenue précédemment par Shannon (7). D'autre part nous avons constaté qu'en traitant l'échantillon sous pression en présence d'eau la phase pyrochlore se forme à des pressions et des températures plus basses que celles indiquées sur la figure et qu'elle est alors beaucoup mieux cristallisée (à 48 kbar et 900°C par exemple on obtient la phase P pure).

TABLEAU II

Principales raies de diffraction X observées dans les phases X, B′, P et H

$Gd_2Ge_2O_7$-X

h k l	I	d_{obs}
0 1 1	f	6,033
1 1 0	tf	4,871
1 1 1	tf	4,539
0 2 1	F	3,318
0 0 4	F	3,131
1 2 0	m	3,078
0 2 2	m	3,017
1 2 1	m	2,991
1 2 2	TF	2,763
0 2 3	m	2,656
1 2 3	f	2,478
0 1 5	f	2,353
1 2 4	f	2,195
1 3 0	f	2,177
1 3 1	tf	2,145
0 0 6	tf	2,088
0 2 5	f	2,025
1 2 5	m	1,943
2 3 1	m	1,887
2 3 2	tf	1,826
1 3 4	tf	1,787
2 3 3	m	1,736
1 2 6	m	1,727
0 4 0	m	1,721
0 4 1	tf	1,705
0 2 7	f	1,589
0 0 8	tf	1,567
2 4 1	f	1,527
2 3 5	m	1,518
0 4 4	m	1,508

$Gd_2Ge_2O_7$-B′

h k l	I	d_{obs}
2 0 0	tf	9,201
0 0 1	tf	6,861
$\bar{1}$ 1 0 $\bar{1}$ 0 1	tf	6,489
$\bar{2}$ 0 1	tf	5,557
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$ $\bar{3}$ 0 1	f	4,628
1 1 $\bar{1}$	tf	4,545
$\bar{2}$ 1 1	f	4,461
0 0 2	f	3,428
0 2 0	tf	3,381
$\bar{1}$ 2 0	m	3,372
$\bar{5}$ 1 0	f	3,345
1 2 0 $\bar{5}$ 1 0	tf	3,279
4 1 $\bar{1}$ 4 1 1	f	3,239
2 0 2	f	3,188
0 1 2 2 2 0	F	3,098
$\bar{1}$ 2 1 6 0 0	TF	3,070
$\bar{3}$ 0 2	m	3,022
$\bar{2}$ 2 1 $\bar{2}$ 1 2	m	2,989
$\bar{1}$ 1 $\bar{2}$	tf	2,984
1 1 $\bar{2}$	tf	2,970
$\bar{5}$ 1 $\bar{1}$	m	2,961
1 2 $\bar{1}$	f	2,928
2 1 2 $\bar{6}$ 1 0 $\bar{2}$ 1 $\bar{2}$ 3 2 0	m	2,889 2,881 2,875
$\bar{3}$ 2 1 $\bar{4}$ 2 0	m	2,841 2,833

$Gd_2Ge_2O_7$-P

h k l	I	d_{obs}
1 1 1	tf	5,773
3 1 1	tf	3,011
2 2 2	F	2,883
4 0 0	f	2,497
3 3 1	f	2,292
5 1 1	tf	1,923
4 4 0	m	1,766
5 3 1	tf	1,689
6 2 2	m	1,506
4 4 4	f	1,442
7 1 1	tf	1,399
8 0 0	tf	1,249
6 6 2	f	1,146
8 4 0	f	1,117
8 4 4	f	1,020

$Gd_2Ge_2O_7$-H

I	d_{obs}
tf	5,273
m	3,230
tf	3,091
F	2,756
m	2,637
tf	2,117
tf	2,096
tf	2,044
m	1,866
m	1,762
m	1,614
tf	1,447
f	1,392
tf	1,221
f	1,190

Sur les tableaux I et II ont été rassemblés les résultats que nous avons obtenus concernant les paramètres, les densités calculées et mesurées des formes X, B′ et P, ainsi que les résultats antérieurs [(5), (6), (7)] avec lesquels ils sont en bon accord. La densité est mesurée sur des

échantillons en poudre d'environ 100 mg par la méthode de la poussée d'Archimède en utilisant le tétrachlorure de carbone comme liquide d'immersion.

Cette étude montre que les données relatives aux composés $Ln_2Ge_2O_7$ dans les séries $M_2A_2O_7$ persistent sous pression. En effet, bien qu'ils puissent cristalliser avec la structure pyrochlore, comme lorsque A est un ion de grande taille, les pressions de synthèse nécessaires sont élevées. D'autre part bien que comportant un polymorphisme important comme les composés pour lesquels A est petit, leur analogie structurale avec ces composés et spécialement ceux de la série $Ln_2Si_2O_7$ n'est pas aussi marquée qu'on pouvait le supposer *a priori*. En particulier on pouvait penser que le composé étudié $Gd_2Ge_2O_7$ cristalliserait sous des formes observées pour les composés $Ln_2Si_2O_7$, où Ln est une grosse terre rare [la phase A par exemple ([11])]; or à en juger par son spectre de poudre, la nouvelle phase H ne ressemble à aucune des phases connues dans les disilicates de terre rare.

Il paraît donc souhaitable d'étendre notre étude à d'autres digermanates de terre rare, et également à des composés $M_2A_2O_7$ obtenus à pression atmosphérique sous la forme pyrochlore. En effet, bien que celle-ci soit la structure prédominante dans les composés à gros cation A et qu'elle soit stable en fonction de la température, l'action de la pression devrait permettre d'obtenir pour ces composés d'autres types structuraux, tels ceux observés par exemple pour $Sm_2Ti_2O_7$ ([12]).

(*) Séance du 16 mai 1978.

([1]) D. BROWN et C. CALVO, *J. Solid State Chem.*, 1, 1970, p. 173.
([2]) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 199.
([3]) Yu I. SMOLIN, *Sov. Phys. Crystallo.*, 15, n° 1, 1970, p. 36.
([4]) Yu I. SMOLIN, Yu F. SHEPELEV et I. K. BUTIKOVA, *Sov. Phys. Crystallo.*, 16, n° 5, 1972, p. 790.
([5]) Yu I. SMOLIN, Yu F. SHEPELEV et T. V. UPATOVA, *Sov. Phys. Dokl.*, 14, n° 7, 1970, p. 630.
([6]) G. JOUHET-VETTER et F. QUEYROUX, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 1201.
([7]) R. D. SHANNON et A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1649.
([8]) G. BOCQUILLON, C. CHATEAU, C. LORIERS et J. LORIERS, *J. Solid State Chem.*, 20, 1977, p. 135.
([9]) J. LORIERS, G. BOCQUILLON, C. CHATEAU et D. COLAÏTIS, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 403.
([10]) G. BOCQUILLON, C. SUSSE et B. VODAR, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 5, 1968, p. 247.
([11]) J. FELSCHE, *J. Less Com. Metals*, 21, 1970, p. 1.
([12]) G. BOCQUILLON, F. QUEYROUX, C. SUSSE et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 572.

Laboratoire d'Étude des Matériaux par Techniques avancées,
1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon Bellevue.

CRISTALLOCHIMIE. — *Molybdate ou tungstate double de thorium et de cadmium :* CdTh$(AO_4)_3$ (A = Mo ou W). Note (*) de **Jean Thoret** et **Suzanne Launay,** présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse thermique différentielle et la diffraction X ont permis de mettre en évidence et de caractériser les phases CdTh$(MoO_4)_3$ et CdTh$(WO_4)_3$. Ces deux composés, isotypes, cristallisent dans le système hexagonal.

The phases CdTh$(MoO_4)_3$ *and* CdTh$(WO_4)_3$, *characterized by* A.D.T. *and X Ray Diffraction, are isotype and crystallise in the hexagonal system.*

Les molybdates ou tungstates doubles de thorium et d'éléments monovalents (Li, Na, K, Rb, Cs, Ag et Cu) sont connus [(1) à (5)]. Ces différentes phases admettent des structures différentes. Les unes, telles $Na_2Th(MoO_4)_3$ et $Ag_2Th(MoO_4)_3$, sont de structure scheelite; en effet, la taille de leurs ions monovalents permet la substitution isomorphe suivante : $3\,Ca^{2+} = Th^{4+} + 2\,M^+$. D'autres phases répondant à la même formule $M_2Th(MoO_4)_3$, telles que par exemple $K_2Th(MoO_4)_3$ et $Cs_2Th(MoO_4)_3$, ont une symétrie abaissée par rapport à celle de la scheelite, par suite du rayon ionique trop élevé du cation. Enfin, d'autres composés de formules différentes n'ont plus la structure scheelite.

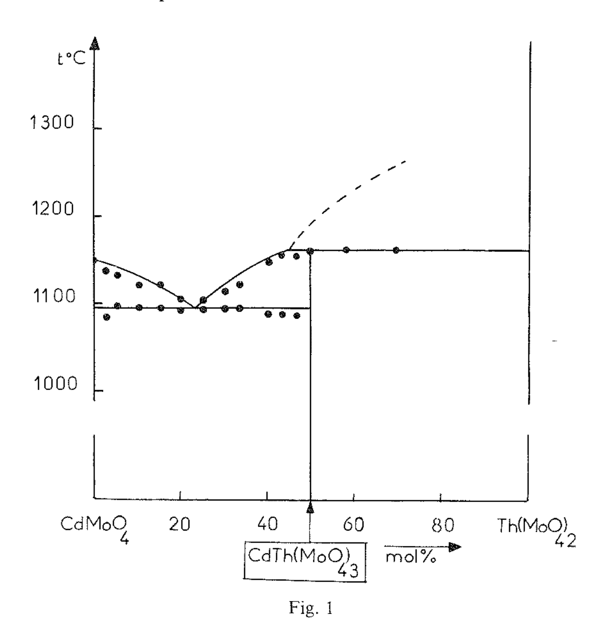


Fig. 1

Dans le présent travail, nous avons tenté d'obtenir des phases analogues aux précédentes avec les molybdates ou tungstates de thorium et de métaux bivalents (Sr, Ba, Zn, Cd, Co, Ni, Pb); une seule phase a pu être obtenue avec le cadmium, CdTh$(AO_4)_3$ (A = Mo ou W).

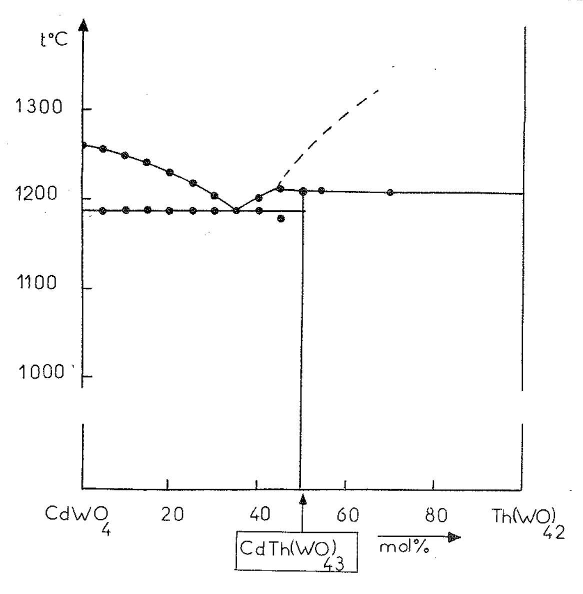


Fig. 2

Les phases CdTh $(MoO_4)_3$ et CdTh $(WO_4)_3$ sont obtenues, par réaction dans l'état solide, par recuit d'un mélange équimoléculaire à 1050°C durant 24 h. L'établissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide des deux systèmes confirme leur existence (*fig.* 1 et 2).

Systèmes	Eutectique		Péritectique	
	t (°C)	% moles Th $(AO_4)_2$	*t* (°C)	% moles Th $(AO_4)_2$
$CdMoO_4$-Th $(MoO_4)_2$	1 095	23	1 162	45
$CdWO_4$-Th $(WO_4)_2$	1 188	35	1 212	44

L'étude des monocristaux de ces composés montre qu'ils sont isotypes et qu'ils cristallisent dans le système hexagonal avec le groupe spatial possible : $P6_3$ ou $P6_3/m$.

Constantes cristallographiques à 25°C

Phases	Paramètres				
	a (Å)	*c* (Å)	V (Å³)	*d*	Z
CdTh $(MoO_4)_3$	9,81	6,35	529,21	5,173	2
CdTh $(WO_4)_3$	9,84	6,36	533,30	6,771	2

Les spectres de diffraction X des composés CdTh $(AO_4)_3$ et Th $(MoO_4)_2$ haute température (système hexagonal : $a = 17,60$ Å, $c = 6,21$ Å) présentent des analogies. Il existe entre ces deux mailles hexagonales les relations suivantes :

$$-\vec{a}_{CdTh(AO_4)_3} + \vec{b}_{CdTh(AO_4)_3} = \vec{a}_{Th(MoO_4)_2}$$

$$\vec{c}_{CdTh(AO_4)_3} = \vec{c}_{Th(MoO_4)_2}.$$

Les atomes de thorium et de cadmium ont probablement les coordinences égales à 9 et 12, comme le sont celles des atomes de thorium dans $Th(MoO_4)_2-\beta$. Ces valeurs de coordinences ne sont plus compatibles avec celles des atomes d'insertion dans la scheelite qui, octocoordonnés, relient les tétraèdres WO_4.

Spectre X *de* CdTh $(MoO_4)_3$

h k l	*d*	I_{rel}	*h k l*	*d*	I_{rel}
1 0 1	5,088	33	2 1 2	2,258	32
1 1 0	4,906	30	3 1 1	2,209	10
1 1 1	3,883	48	3 0 2	2,114	9
0 2 1	3,531	100	1 1 3	1,944	10
2 1 0	3,211	41	2 0 3	1,893	24
1 0 2	2,975	23	2 3 1	1,863	35
2 1 1	2,866	45	4 1 0	1,854	32
0 3 0	2,832	18	1 4 1	1,779	10
2 0 2	2,544	14	4 0 2	1,765	52
2 2 0	2,453	7			

Les spectres infrarouges des composés étudiés ci-dessus présentent une bande d'absorption se situant à 850 cm^{-1}, caractéristique des ions MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}.

(*) Séance du 16 mai 1978.

(1) J. THORET, *Rev. Chim. miner*, 11, 1974, p. 237.
(2) V. K. TRUNOV et N. N. BUSNEV, *Radiokhimija*, 11, 1969, p. 245.
(3) S. LAUNAY et J. THORET, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 179.
(4) N. N. BUSNEV et V. K. TRUNOV, *D. Akademii Nauk S.S.S.R.*, 217, n° 4, 1974, p. 827-829.
(5) S. LAUNAY et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 315.

Université Pierre-et-Marie-Curie, E.R. n° 9 C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie minérale, Tour 54, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spirophosphorannes en synthèse. Désoxygénation des sulfoxydes par le spirophosphoranne à liaison* P—H *dérivé du pyrocatéchol.* Note (*) de **Philippe Savignac, Anne Brèque, Bernard Bartet** et **Robert Wolf,** présentée par M. Henri Normant.

Le spirophosphoranne à liaison P—H dérivé du pyrocatéchol donne en solution dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) un système tautomère phosphoranne ⇄ phosphite qui réagit avec les sulfoxydes en présence d'iode pour conduire aux sulfures correspondants. La désoxygénation des sulfoxydes se déroule dans des conditions douces en milieu neutre; elle est rapide et totale.

Cyclic P—H *phosphorane derived from catechol in dichloromethane solution gives a tautomeric system phosphorane ⇄ phosphite which reacts with sulfoxides in the presence of iodine to give corresponding sulfides. Deoxygenation which takes place under mild reaction conditions with rapid reaction rates and neutral reaction conditions is complete.*

Au cours de ces dernières années l'emploi en synthèse organique des composés organiques du soufre n'a pas cessé de se développer. Parmi eux les sulfoxydes se révèlent d'intéressants intermédiaires dont la réduction en sulfure est une réaction fréquemment abordée ([1]).

Plusieurs méthodes de désoxygénation des sulfoxydes ont été décrites encore tout récemment ([2]); quelques unes utilisent la forte affinité des dérivés du phosphore trivalent vis-à-vis de l'oxygène ([3]). Cependant, parmi les réactifs phosphorés proposés, certains exigent des temps de réaction particulièrement longs, quelquefois donnent des réactions secondaires et par dessus tout sont difficiles à éliminer sous la forme oxydée. Par voie de conséquence l'isolement du sulfure n'est pas immédiat et nécessite la mise en œuvre de techniques supplémentaires de purification, telle la chromatographie sur colonne, qui ôte toute utilité aux réactifs phosphorés.

Nous proposons pour la désoxygénation des sulfoxydes, l'emploi de spirophosphorannes à liaison P—H dérivé du pyrocatéchol **1**. La tautomérie phosphoranne ⇄ phosphite à laquelle donnent lieu ces composés en solution a été démontrée et développée ([4]); de tels systèmes peuvent se comporter comme des réducteurs par rapport aux sulfoxydes et donner de façon irréversible des composés du phosphore tétracoordiné.

1 ⇄ **2**

Le spirophosphoranne **1** est obtenu en une seule étape avec un très bon rendement (95 %) à partir du trichlorure de phosphore, du pyrocatéchol et de la triéthylamine; c'est un solide cristallisé conservé à l'abri de l'humidité, ou mieux encore en solution dans CH_2Cl_2 où il ne s'altère pas et qui de plus est le solvant de réaction.

La réduction du sulfoxyde s'effectue à température ambiante en milieu neutre et très souvent en phase homogène; elle est catalysée par des traces d'iode. Lors d'une étude précédente, nous avions montré le rôle essentiel de l'iode dans ces réactions ([5]). L'addition d'iode en quantité catalytique à la solution contenant **1** et le sulfoxyde dans CH_2Cl_2 provoque une nette accélération de la réaction qui s'achève en quelques minutes ([6]).

TABLEAU

	Sulfoxydes	Pourcentage en sulfure	É (°C) ou F (°C) ([a])
1	$H_3C-S(=O)-CH_3$	100	
2	$n\text{-}C_4H_9-S(=O)-C_4H_9n$	93	É 80/20
3	$(CH_2)_4S=O$	93	É 117-119/760
4	$C_6H_5-CH_2-S(=O)-CH_2-C_6H_5$	92	F 48
5	$C_6H_5-S(=O)-C_6H_5$	96	É 110/16
6	$Cl-C_6H_4-S(=O)-C_6H_4-Cl$	96	F 97-98
7	$H_3C-C_6H_4-S(=O)-C_6H_4-CH_3$	96	F 56-57
8	$C_6H_5-CH_2-S(=O)-C_6H_5$	95	F 43-44
9	$C_6H_4(S{=}O)(NH)C_6H_4$	94	F 185
10	$EtO_2P(=O)CH_2S(=O)-C_6H_5$	91	É 145-150/0,5

([a]) Point de fusion de produits non recristallisés, obtenus directement après évaporation de CH_2Cl_2.

L'oxydation de l'espèce tricoordinée **2** conduit à l'espèce tétracoordinée **3** très sensible en milieu alcalin (NaOH aqueux à 5 %) ou elle est instantanément et complètement éliminée sous forme de dérivés sodés du pyrocatéchol et de l'acide phosphorique.

La phase organique contient le sulfure seul qui après traitement est isolé pratiquement pur; la cristallisation (cas de **4**, **6**, **7**, **8**, **9**) survient spontanément après évaporation de CH_2Cl_2.

Les résultats consignés dans le tableau montrent que les dialkyl, alkyl-aryl et diaryl sulfoxydes sont tous réduits en sulfures avec des rendements supérieurs à 93 %.

En conclusion, nous pensons que les avantages du composé **1** proposé ici : facilité d'accès, haut rendement, bon pouvoir désoxygénant, ainsi qu'élimination facile et totale, en font un réactif utile et pratique pour la désoxygénation des sulfoxydes.

MODE OPÉRATOIRE. — *Préparation de* **1**. — Dans un ballon de 2 l muni d'un agitateur efficace en forme d'ancre, d'un thermomètre et d'une ampoule isobare, on charge sous atmosphère d'azote 1 l d'éther sec, 27,5 g de PCl_3 (0,2 mol) et 44 g de pyrocatéchol (0,4 mol). Une solution de 60,6 g de NEt_3 (0,6 mol) dans 100 ml d'éther est ajoutée goutte à goutte à $-50°$. La température est maintenue à $-50°$ pendant toute l'addition; puis la solution est lentement réchauffée ($\sim$ 1 h) et conservée à température ambiante sous agitation toute la nuit. Le chlorhydrate de NEt_3 est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther; l'évaporation sous vide de l'éther donne une poudre cristalline incolore 45,6 g (95 %) — ^{31}P RMN = $+ 25.10^{-6}$. Le composé sans autre purification, est mis en solution dans CH_2Cl_2 (0,4 mol dans 1 l de CH_2Cl_2).

Désoxygénation d'un sulfoxyde; procédé général. — Le sulfoxyde (0,03 mol) est ajoutée à la solution de **1** dans CH_2Cl_2 (75 ml, + 5 %); en général la solution est homogène (sauf pour **5**, **6** et **9**). On ajoute une pointe de spatule d'iode; la coloration due à l'iode disparaît rapidement et l'on note un net échauffement. 2 h après, la solution limpide est diluée avec 50 ml de CH_2Cl_2 et lavée trois fois par 30 ml d'une solution de NaOH à 5 %, puis une fois à l'eau. La phase organique est séchée et filtrée sur un verre fritté garni de célite et de noir animal; après évaporation on isole le sulfure.

(*) Séance du 22 mai 1978.

(1) J. DRABOWICZ, T. NUMATA et S. OAE, *Org. Prep. Proced. Int.*, 9, 1977, p. 63.

(2) H. S. DILANJAN SOYSA et W. P. WEBER, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 235 et références jointes; J. DRABOWICZ et M. MIKOLAZYK, *Synthesis*, 1978, p. 138.

(3) S. OAE, A. NAKANISHI et N. TSUJIMOTO, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 2981; S. OAE, A. NAKANISHI et S. KOSUKA, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 549; E. H. AMONOO-NEIZER, S. K. RAY, R. A. SHAW et B. C. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4296; C. W. BIRD, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 1230; I. GRANOTH, A. KATIR et Z. PELAH, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 2424; M. DREUX, Y. LEROUX et P. SAVIGNAC, *Synthesis*, 1974, p. 506; F. W. CHASAR et T. M. PRATT, *Synthesis*, 1976, p. 262; I. W. J. STILL, S. K. HASAN et K. TURNBULL, *Synthesis*, 1977, p. 468; G. A. OLAH, B. G. B. GUPTA et S. C. NARANG, *Synthesis*, 1978, p. 137.

([4]) D. BERNARD, C. LAURENÇO et R. BURGADA, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 113; R. BURGADA et C. LAURENÇO, *J. Organometal. Chem.*, 66, 1974, p. 255; A. MUNOZ, M. SANCHEZ, M. KOENIG et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2198; R. BURGADA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 407; A. MUNOZ, M. GALLAGHER, A. KLAEBE et R. WOLF, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 673.

([5]) M. DREUX, Y. LEROUX et P. SAVIGNAC, *Synthesis*, 1974, p. 506.

([6]) TSE-LOK HO, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, Inc., 1977.

Équipe I.R.C.H.A.-C.N.R.S., 2-8, *rue Henri-Dunant*, 94320 *Thiais*
et *Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'azote,*
Équipe de Recherche n° 82 *du C.N.R.S.*, 118, *route de Narbonne*, 31077 *Toulouse*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-n propylamine.* Note (*) de **Roland Favier, Jean-Claude Rosso** et **Luce Carbonnel,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le diagramme de phases du système eau-*n*-propylamine (*n*P) établi dans son ensemble circonscrit les domaines stables et métastables des hydrates *n*P.8 H_2O, *n*P.6,5 H_2O, *n*P.3,5 H_2O dimorphe et *n*P.0,5 H_2O. Sept eutexies, dont trois métastables, une peritexie et une métatexie sont interprétées. L'existence des tetra et monohydrates signalés antérieurement paraît très improbable.

Liquid-solid equilibria of the binary system water-n-propylamine (*n*P) *are examined. Phase diagram shows four hydrates:* *n*P 8 aq (M.P – 12°C); *n*P 6.5 aq (dec – 16.6°C); *n*P 3.5 aq *dimorphous* (T_t: – 74; MP – 20.5°C) *and* *n*P 0.5 aq (M.P – 60°C). *Four stable eutexia* (E_1 = – 15.0) (P_2 – 20.5) (E_2 – 74) (E_3 – 86°C); *three metastable eutexia* (E_4 – 18) (E_5 – 76,5) (E_6 – 101.5°C, *one peritexia* (P_1 – 16,5°C), *one metatexia* (– 74 + ε°C) *are reported. We do not detect* *n*P.4 aq *and* *n*P.1 aq *previously described.*

Dans le but de rechercher des hydrates-clathrates nouveaux, nous établissons depuis quelques années des diagrammes de phases de systèmes binaires dans lesquels l'eau est associée à un composé organique X plus ou moins soluble dont le diamètre de van der Waals doit être compris entre 5 et 7 Å afin d'être compatible avec les lacunes d'un édifice cristallin formé par l'enchaînement tridimensionnel de molécules d'eau ([1]). Nous avons signalé ou retrouvé des clathrates cubiques de type I (6 X.2 Y.46 H_2O) ou de type II (8 X.136 H_2O) [([2]) à ([5])].

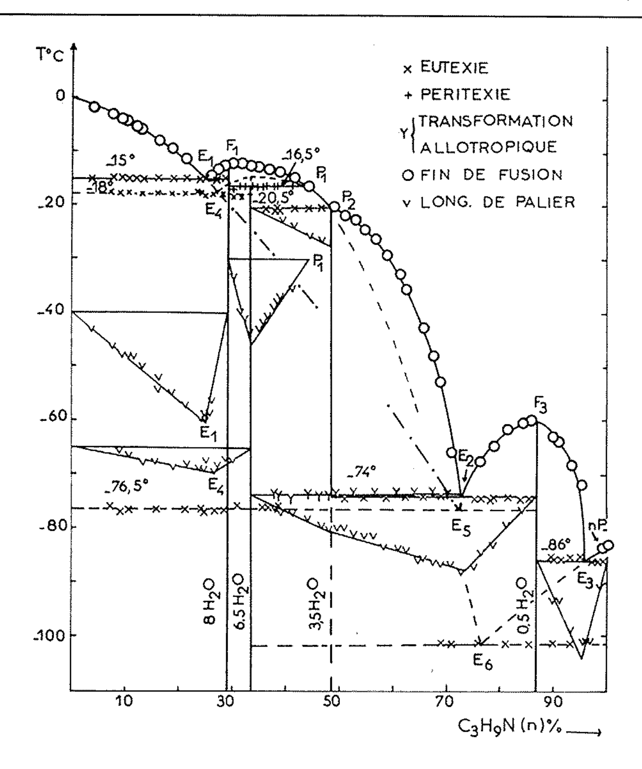
G. A. Jeffrey, R. K. MacMullan et coll. ont repris l'étude structurale des clathrates. Aux deux types cubiques déjà cités, ils ont ajouté des variétés cubique, hexagonale, orthorhombique, décrites à propos d'amines ([6]).

Les diagrammes de phases des systèmes eau-amines ont rarement été examinés. Les références dont ils font l'objet sont en général anciennes ([7]). C'est pourquoi nous entreprenons leur étude systématique. Après l'isopropylamine (*i*P) ([8]) et la tertiobutylamine (*t*B) ([9]), la *n*-propylamine (*n*P) retient notre attention. Plusieurs hydrates étaient déjà signalés. Pickering ([7]) avait tracé partiellement le liquidus de ce système et identifié *n*P.8 H_2O et *n*P.0,5 H_2O grâce à leurs fusions congruentes. Il avait également entrevu un hydrate intermédiaire et, se basant sur la brisure du liquidus, l'avait formulé *n*P.3,5 H_2O. Plus récemment B. Pouyet et P. Meallier ([10]) ont fait état de *n*P.4 H_2O et *n*P.H_2O, tandis que les cristallographes élucidaient la structure de celui à 8 H_2O et celle du nouvel hydrate à 6,5 molécules d'eau ([11]).

Le diagramme que nous avons obtenu est reproduit sur la figure, les températures en degrés Celsius sont portées en ordonnées et les compositions pondérales en abscisses. Les équilibres liquide-solide ont été étudiés par analyse thermique directe-différentielle en opérant à l'échauffement sur des mélanges totalement cristallisés ([12]). Le produit « Carlo-Erba » que nous avons utilisé est conservé anhydre sur tamis moléculaires. Il cristallise facilement par trempe dans l'azote liquide. Il fond à – 83°C en accord avec les tables de constantes, ses solutions aqueuses cristallisent aisément.

Quatre hydrates *n*P.8 H_2O; *n*P.6,5 H_2O; *n*P.3,5 H_2O dimorphe et *n*P.0,5 H_2O sont caractérisés sans ambiguïté par l'étude calorimétrique de sept invariants dont un métastable. Toutes les tentatives pour faire apparaître les tétra et monohydrates sont demeurées vaines.

L'OCTOHYDRATE est caractérisé par l'interprétation de deux invariants.



L'eutexie stable E_1 *à* -15°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges tenant moins de 29 p. cent d'amine enregistrent à l'échauffement deux paliers métastables à $-76,5$ et -18°C qu'il faut faire disparaître en interrompant le chauffage après leurs manifestations, en retrempant le système et en reprenant la montée en température. On peut alors tracer le diagramme des effets thermiques du palier E_1. Le graphique de Tammann de l'eutexie E_1, déplacé vers le bas de la figure, fixe la composition des phases en équilibre invariant

à -15°C : Glace + Hydrate I (29 p. cent) $\xrightarrow{\text{échauf}}$ Liq E_1 (25,5).

La péritexie stable à $-16,5$°C. — Elle est visible sur les thermogrammes des mélanges contenant de 29 à 43 p. cent d'amine. Le triangle de Tammann P_1, déporté vers le bas, permet d'écrire la réaction

à $-16,5$°C : Hydrate II (33,5 p. cent) $\xrightarrow{\text{échauf}}$ Hydrate I (29) + Liq P_1 (44).

29 p. cent d'amine assignent à l'hydrate I la formule : nP . 8 H_2O.

L'HÉMITRIDÉCAHYDRATE. — C'est l'hydrate II. Il participe à trois autres invariants : P_2 stable à $-20,5$°C, E_4 métastable à -18°C et un phénomène complexe à -74°C.

L'invariant P_2 *à* $-20,5$°C. — Il est présent sur les courbes des mélanges contenant de 35 à 48 p. cent de propylamine. Le triangle des effets thermiques, directement construit sur l'horizontale d'invariance est rectangle. Il s'agit d'un hydrate III fondant en limite de congruence en présence de l'hydrate II :

à $-20,5$°C : Hydrate III (48,4) + Hydrate II (33,5) $\xrightarrow{\text{échauf}}$ Liq P_2 (48,4).

L'eutexie métastable E_4 *à* $-18°C$. — Lorsqu'on laisse l'analyse thermique des mélanges de concentration inférieure à 34 p. cent se dérouler sans interruption, on peut exploiter le palier situé à $-18°C$ et construire le diagramme de Tammann E_4 (déporté vers les basses températures). On voit que lorsque l'octohydrate ne se forme pas l'hydrate II possède un point de fusion métastable ($-14,5°C$). Il donne alors une eutexie glace métastable que nous écrivons :

$$\text{à } -18°C: \quad \text{Glace} + \text{Hydrate II (33,5 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_4 \text{ (26,5)}.$$

L'hydrate II (33,5 p. cent) répond à la formule $n\text{P} . 6,5\ H_2O$.

L'HÉMIHEPTAHYDRATE. — L'hydrate III révélé par l'invariant P_2 retrouve l'hydrate II pour participer à un phénomène double situé à $-74°C$ qui implique en outre un quatrième hydrate et deux liquides. Nous sommes en présence de deux invariants trop proches en températures pour être séparés par analyse thermique. Nous savons que dans ce cas [9] le diagramme des effets thermiques est un polygone (somme de deux triangles) dont les sommets ont pour abscisses les compositions des phases participant trois à trois aux deux invariants isobares. Il faut souligner que ces deux invariants sont stables car aucun traitement ne parvient à les supprimer. Ils sont présents dans l'intervalle de composition 34-87 p. cent.

La décomposition en triangles du quadrilatère tracé à $-74°C$, conduit à admettre que l'hydrate III est dimorphe et que sa transformation se produit à une température à peine supérieure à celle de l'eutexie E_2.

Nous décomposons donc le palier en :

métatexie

$$\text{à } -74+\varepsilon°C: \quad \text{Hydrate III}_1 \text{ (48,4)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Hydrate III}_2 \begin{cases} \text{Hydrate II} \\ \text{Liq (72,5)} \end{cases}$$

et eutexie E_2

$$\text{à } -74°C: \quad \text{Hydrate III}_1 \text{ (48,4)} + \text{Hydrate IV (87)} \rightarrow \text{Liq } E_2 \text{ (72,6)},$$

48,4 p. cent de base correspondent à la formule $n\text{P} . 3,5\ H_2O$ pour cet hydrate dimorphe qui fond en limite de congruence à $-20,5°C$.

L'HÉMIHYDRATE. — L'hydrate IV voit sa composition confirmée par :

L'eutexie stable E_3 *à* $-86°C$. — Le triangle tracé sous l'horizontale d'invariance l'élucide

$$\text{à } -86°C: \quad \text{Hydrate IV (87 p. cent)} + n\text{P}_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_3 \text{ (96)}.$$

L'hydrate IV répond donc à la formule $n\text{P} . 0,5\ H_2O$. Deux autres invariants sont visibles à $-76,5°C$ et à $-101,5°C$, nous les interprèterons en décrivant le liquidus.

LE LIQUIDUS est renseigné par les fins de fusions des mélanges. Il comprend six parties.

La branche de glace OE_1 se prolonge métastable jusqu'en E_5 où nous trouvons une eutexie glace qui fait intervenir l'hémihydrate

$$\text{à } -76,5°C: \quad \text{Glace} + n\text{P} . 0,5\ H_2O \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_5 \text{ (env. 72)}.$$

La ligne de l'octohydrate $E_1\ F_1\ P_1$ qui culmine à $-12°C$ point de fusion de cette phase.

La courbe de $n\text{P} . 6,5\ H_2O$: $P_1\ P_2$ prolongée en $E_4\ P_1$ et en $P_1\ E_6$. Nous avons déjà noté la tendance de cet hydrate à se maintenir métastable (eutexie glace E_4), les cristallographes [11] nous en donnent une autre preuve puisque pour obtenir les cristaux du hémitridécahydrate,

ils ont préparé une solution à 56 p. cent et l'ont maintenue à −37°C pendant 24 h. La figure montre que dans ces conditions ils auraient dû obtenir nP . 3,5 H_2O si les germes de l'hydrate stable avaient été présents. Cette phase se maintient jusqu'à −101,5°C puisqu'en l'absence des hémihepta et hémihydrates elle donne une eutexie métastable que nous écrivons :

$$\text{à } -101{,}5°\text{C} : \quad nP.6{,}5\ H_2O + nP_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_6 \text{ (env. 76).}$$

Les branches des deux variétés de nP . 3,5 H_2O s'étendent de P_2 à E_2. *Le dôme de l'hémihydrate* E_2 F_3 E_3 met en évidence sa fusion congruente à −60°C. Enfin *la n-propylamine* cristallise le long de E_3 nP.

Notons que nos branches de liquidus s'accordent bien avec celles de Pickering alors qu'elles diffèrent de celles de B. Pouyet et P. Meallier. Ces derniers n'ont pas vu le domaine de nP . 6,5 H_2O ni celui de nP . 3,5 H_2O qu'ils ont transformé en 4 H_2O. Ils ont par contre trouvé un monohydrate qu'il nous a été impossible d'obtenir. Nous ne signalons pas ici

TABLEAU

Nature de l'invariant	Température (°C)	nP (%)	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable E_1	−15,0	$E_1 = 25{,}7$	Liq E_1 → Glace + nP . 8 aq
Eutexie stable E_2	−74	$E_2 = 72{,}6$	Liq E_2 → nP . 3,5 aq + nP . 0,5 aq
Eutexie stable E_3	−86,0	$E_3 = 96$	Liq E_3 → nP . 0,5 aq + nP
Eutexie métastable E_4	−18	$E_4 = 27$	Liq E_4 → Glace + nP . 6,5 aq
Eutexie métastable E_5	−76,5	$E_5 = 73$	Liq E_5 → Glace + nP . 0,5 aq
Eutexie métastable E_6	−101,5	$E_6 = 76$	Liq E_6 → nP . 6,5 aq + nP
Eutexie dégénérée P_2	−20,5	$P_2 = 48{,}4$	Liq P_2 → nP . 6,5 aq + nP . 3,5 aq
Péritexie stable P_1	−16,5	$P_1 = 44$	nP . 8 aq + Liq P_1 → nP . 6,5 aq
Métatexie E_2	$-74+\varepsilon$	$E'_2 \# 72{,}5$	nP . 3,5 $aq_{(2)}$ → nP . 3,5 $aq_{(1)}$

d'hydrates nouveaux mais nous mettons en évidence pour la première fois le domaine stable et métastable de nP . 6,5 H_2O. Nous formulons sans ambiguïté nP . 3,5 H_2O que nous trouvons dimorphe. Nous nions l'existence du tétrahydrate et doutons de celle du monohydrate.

(*) Séance du 22 mai 1978.

(1) G. A. Jeffrey et R. K. MacMullan, *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 1967, p. 43.
(2) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *J. Solid State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(3) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) J. Kaloustian, J. C. Rosso, C. Caranoni et L. Carbonnel, *Rev. Chim. Min.*, 13, 1976, p. 334.
(6) R. K. MacMullan, Truman, H. Jordan et G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1218.
(7) S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 141.
(8) J. C. Rosso, R. Favier et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 409.
(9) J. C. Rosso, R. Favier et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 485.
(10) B. Pouyet et P. Meallier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2427.
(11) C. S. Brickenkamp et O. Panke, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 5284.
(12) A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, Masson, Paris, 1973.

Laboratoire de Chimie physique minérale et Macromoléculaire, U.E.R. scientifique de Luminy, 70, *route Léon-Lachamp,* 13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la dispersion électrostatique sur les transferts liquide-liquide.* Note (*) de **Geneviève Poisson-Aufrère** et **Francis Lancelot,** transmise par M. Félix Bertaut.

A débit constant le transfert de matière entre une phase organique et une phase aqueuse peut être amélioré par l'emploi de la dispersion électrostatique en milieu liquide. Quelques caractéristiques sont précisées lors de l'étude du système eau-benzène.

At constant flow rate, mass transfer between an "oil" phase and a "water" phase can be improved by the use of non-uniform electric field. Some characteristics are defined during the study of water in benzene dispersion.

Les différents résultats caractérisant la dispersion électrostatique d'un liquide dans l'air ou dans le vide ont été recensés (1). Les études concernant la dispersion en milieu liquide sont moins nombreuses. La dispersion électrostatique dans un liquide, comme la dispersion électrostatique dans l'air, présente deux étapes successives : une phase de *goutte à goutte* pendant laquelle la vitesse de chute des gouttes augmente et leur taille diminue; puis, lorsque la différence de potentiel appliquée croît, une phase d'éclatement en une multitude de fines gouttelettes, c'est la *pulvérisation.* Grâce à un champ électrique non uniforme créé à l'extrémité d'une aiguille et en présence de tensio-actifs, des émulsions stables ont ainsi été préparées [(2), (3)].

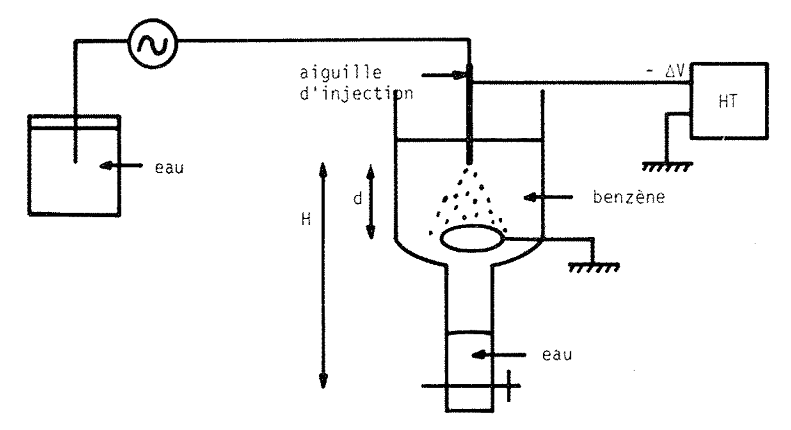


Fig. 1. — Schéma de principe de la cellule.

Dans une colonne d'extraction liquide-liquide de 9 cm de diamètre, on a aussi utilisé la phase *goutte à goutte* pour charger les éléments de la phase dispersée et augmenter, pour un débit donné, l'aire interfaciale [(4) à (7)]. Le liquide à disperser est introduit par un ajutage dont l'extrémité est au ras de la surface frontale d'une électrode de garde. Cette électrode est connectée à un générateur haute tension; un plateau à cloches, relié à la terre, constitue l'électrode inférieure. le *champ* est alors pratiquement *uniforme.*

Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux transferts liquide-liquide lors des deux étapes de la dispersion : *goutte à goutte* et *pulvérisation.* Le benzène est la phase continue et l'eau la phase dispersée. Cette dernière est introduite dans la cellule par l'intermédiaire d'une

pompe à débit constant, à l'aide d'une aiguille reliée à un générateur électrostatique « Sames B 8002 »; la contre-électrode est constituée d'un anneau (*fig.* 1). Après dispersion, l'eau décante et est recueillie au bas de la cellule. On peut y doser le benzène qui s'est transféré,

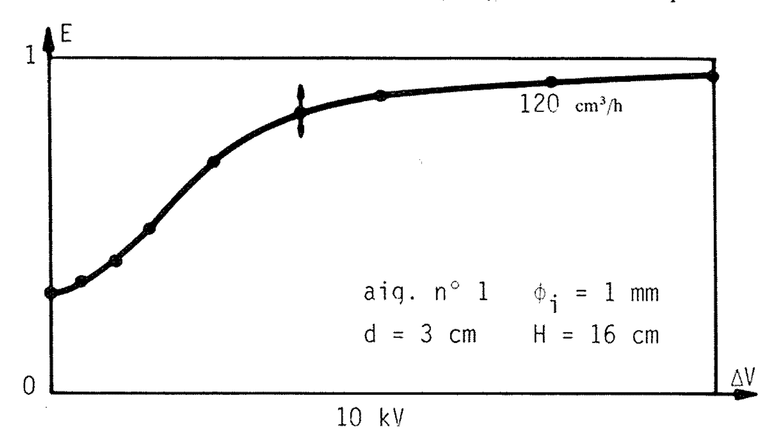


Fig. 2. — Efficacité de transfert E en fonction de la différence de potentiel appliqué ΔV.

par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet ($\lambda = 260$ nm). En appelant C la concentration de benzène dans l'eau recueillie après dispersion et C_S la concentration limite de solubilité du benzène dans l'eau, l'efficacité de transfert E se définit par :

$$E = \frac{C}{C_S}$$

L'extraction est caractérisée par les courbes donnant E en fonction de la différence de potentiel appliquée ΔV.

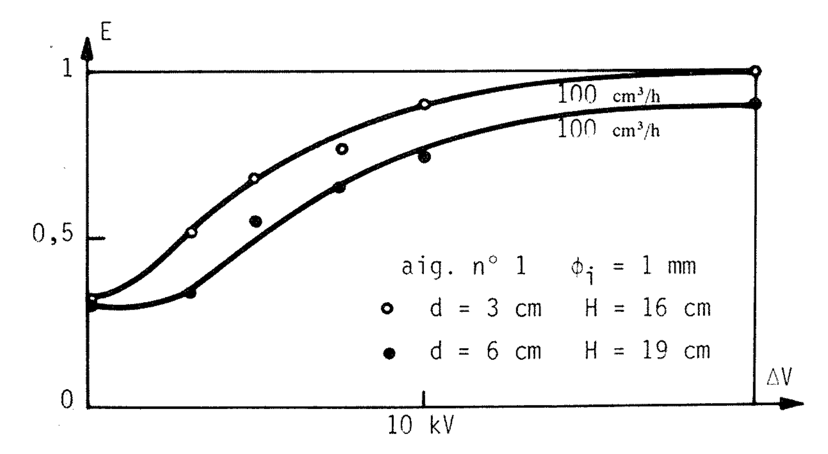


Fig. 3. — Influence de la distance interélectrodes *d* sur l'efficacité de transfert E.

Pour un débit d'entrée de la phase dispersée constant et à distance *d* constante et égale à 3 cm, l'efficacité de transfert croît avec ΔV (*fig.* 2). D'une part, dans la phase de *goutte à*

goutte les gouttes acquièrent une charge de surface. A taille égale, la vitesse de décantation augmente. De plus, cette charge donne naissance à une force normale à la surface et opposée à la force de tension superficielle, donc la tension interfaciale effective décroît; alors la taille des gouttes diminue. Ainsi, pour un même volume de phase dispersée, en présence de champ électrique l'aire interfaciale croît. Les phénomènes observés sont similaires à ceux décrits par ailleurs ([4]); cependant, pour des tailles de gouttes identiques, la différence de potentiel appliquée dans notre cellule est plus faible, car alors les champs au voisinage de l'extrémité de l'aiguille sont beaucoup plus intenses.

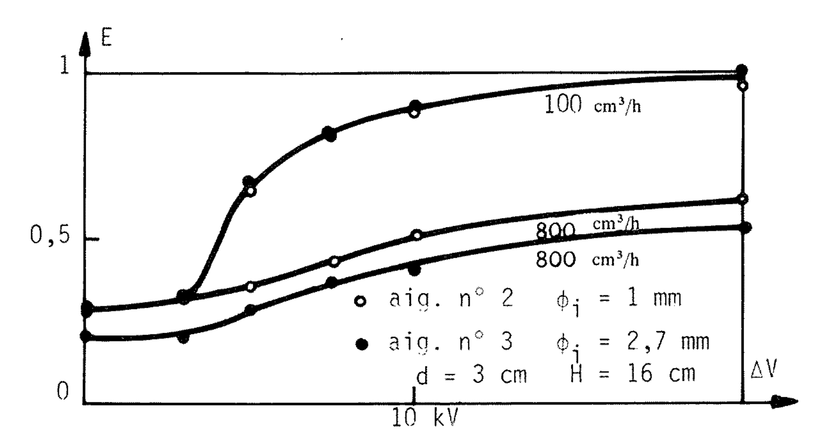


Fig. 4. — Influence du débit d'entrée et du diamètre de l'aiguille sur l'efficacité de transfert E.

D'autre part, à environ 5 kV, il y a formation de deux jets de gouttelettes, puis de plusieurs : c'est la *pulvérisation*. Elle se produit pour une différence de potentiel *inférieure* à celle nécessaire en champ uniforme (environ 7,5 kV au lieu de 15 kV pour une même distance interélectrodes). L'efficacité est voisine de 1 pour ΔV voisin de 15 kV.

En outre, nous avons fait varier certains paramètres expérimentaux, tels que la distance interélectrodes *d*, la hauteur de chute H, les débits d'entrée et les caractéristiques de l'aiguille. Quoique les variations d'efficacité de transfert ne nous aient pas permis, alors, de faire la différence entre les influences respectives des conditions hydrodynamiques et électrostatiques, elles nous ont conduits aux observations suivantes. La géométrie de la pointe de l'aiguille (section droite ou section oblique) n'influe que pour les potentiels faibles. Les hauteurs de chute *d* et H, ne présentent que peu d'influence; par contre, les valeurs des différences de potentiel appliquées sont prépondérantes. La diminution d'intensité du champ électrique, due à l'accroissement de la distance *d*, n'est pas compensée par l'allongement de la hauteur de chute H qui en résulte (*fig.* 3). L'efficacité décroît avec l'augmentation du débit d'entrée de la phase dispersée et, en outre aux débits élevés, l'influence du diamètre de l'aiguille devient sensible (*fig.* 4).

En conclusion, *sous l'angle extraction liquide-liquide, l'emploi de champ non uniforme conduit à une pulvérisation pour des différences de potentiel inférieures à celles nécessaires en champ uniforme. L'approche théorique des phénomènes qui caractérisent la taille et la charge des gouttes en fonction du milieu est en cours. D'autre part, sous un aspect plus concret, on*

essaie de relier ces paramètres aux rendements d'extracteurs liquide-liquide qui présentent l'intérêt d'une hauteur d'étage faible.

(*) Séance du 22 mai 1978.

(1) A. G. BAILEY, *Sc. Prog. Oxf.*, 61, 1974, p. 555; *Electrostatic Atomization of Liquids.*

(2) M. A. NAWAB et S. G. MASON, *J. Colloid Science*, 13, 1958, p. 179.

(3) A. WATANABE, K. HIGASHITSUJI et J. NISHIZAWA, *A.C.S. Symp. Ser.*, 9; *Colloidal Dispersions Micellar Behaviour*, Pap. Symp., 97, 1974.

(4) J. D. THORNTON, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 25, n° 18, 1968, p. 197.

(5) J. D. THORNTON et B. A. BROWN, *Patent Specification*, 1970, 1.205.5621.

(6) P. J. BAILES et J. D. THORNTON, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 1, 1971, p. 1431; II, 1974, p. 1011.

(7) J. D. THORNTON, *Chem., Eng. Symp. Ser.*, n° 37, 1974.

Groupe de Chimie physique des Solutions, Centre de Chimie physique,
École nationale supérieure des Mines, 158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CATALYSE. — *Réactions* CO, H_2. *Conversion du gaz à l'eau. Mise en évidence d'espèces de surface (catalyseur cuivre, oxyde de chrome).* Note (*) de **Antonin Deluzarche, Roger Kieffer** et **Michel Papadopoulos,** présentée par M. Paul Laffitte.

Par piégeage chimique des espèces chimisorbées en surface du catalyseur, des espèces formiates et carbonates (bicarbonates) ont été mises en évidence, l'alcalinité favorisant leur présence. Les espèces formiates sont susceptibles d'être un intermédiaire réactionnel dans la réaction de conversion.

Chemical trapping of chemisorbed species (on the surface of copper, chromium oxide catalyst) has provided evidence for formiate, carbonate, bicarbonate intermediates during water-gas conversion reaction. The formation of these intermediates is favoured by increased basicity and the carbonates may be reduced to formiates. These results are in agreement with those obtained by infrared spectroscopy on ZnO *and* MgO *and show the advantage of chemical trapping. Formate could be an intermediate in the conversion reaction.*

La réaction de conversion découverte en 1902 par Sabatier et Senderens ([1]) a pris un développement industriel important et fait l'objet d'une courte monographie en 1972 ([2]).

L'hypothèse que l'oxygène chimisorbé est un intermédiaire dans la réaction a été retenue [([3]), ([4])] :

$$\begin{aligned} H_2O &\rightarrow 2H_a + O_a, \\ CO + O_a &\rightarrow CO_2, \\ 2H_a &\rightarrow H_2. \end{aligned}$$

Cependant par spectroscopie infrarouge la présence d'une espèce formiate a été constatée [([5]), ([6]), ([7])] (catalyseurs ZnO et MgO).

On a pu conclure [([6]), ([7])] que dans le cas de ZnO et MgO l'intermédiaire dans la réaction de conversion est l'espèce formiate

$$\begin{matrix} H_{2g} \rightleftarrows 2H_a & & & & OH_{(a)} + H_a \rightarrow H_2O_g \\ & \rightleftarrows & HCOO_{(a)} + H_a & \leftrightarrows & \\ CO_{2g} \rightleftarrows CO_{2a} & & & & CO_{(a)} \leftrightarrows CO_{2g} \end{matrix}$$

Une hypothèse différente mais faisant aussi intervenir l'espèce formiate se trouve dans des travaux plus anciens ([8]) :

$$\begin{aligned} K_2CO_3 + 2\,CO + H_2O &\rightleftarrows 2\,KOOCH + CO_2, \\ 2\,KOOCH + H_2O &\rightleftarrows K_2CO_3 + 2\,H_2. \end{aligned}$$

Nous nous sommes proposé dans le cas de catalyseurs cuivre, oxyde de chrome, soit préparé par nous (support Al_2O_3), soit industriel (Procatalyse) de mettre en évidence les espèces de surface en utilisant une technique différente de celle utilisée jusqu'ici (infrarouge) mais dont nous avons déjà montré l'intérêt [([9]), ([10])].

Il s'agit du piégeage chimique d'espèces chimisorbées à la surface du catalyseur, qui sont mises en évidence après réaction par l'intervention d'un réactif approprié [ici $SO_4(CH_3)_2$, $SO_4(C_2H_5)_2$] et utilisation pour révélation de la chromatographie en phase gazeuse.

Les catalyseurs alcalinisés, contrairement à ceux qui ne le sont pas, ont montré des espèces formiates et carbonates (ou bicarbonates) en surface (action de CO_2 et CO_2, H_2).

Avec le catalyseur industriel dans tous les cas (CO_2-CO_2, H_2-CO, H_2O) nous avons retrouvé les mêmes espèces. De plus en traitant par CO_2 puis H_2, il y a diminution des carbonates au profit des formiates à l'hydrogénation.

Ces résultats sont ainsi (dans nos conditions expérimentales) en accord du point de vue des espèces de surface avec les résultats déjà obtenus sur ZnO et MgO. Ils montrent de plus l'influence de l'alcalinité du catalyseur et la présence d'espèces réductibles en formiates. L'intervention des espèces formiates en tant qu'intermédiaire est donc possible au niveau des catalyseurs de conversion à base de cuivre, oxyde de chrome suivant le schéma proposé ([6]).

(*) Séance du 29 mai 1978.

([1]) P. SABATIER et J. B. SENDERENS, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 689.
([2]) H. HEINEMANN, *Catalysis Reviews*, Marcel Dekker, éd., 6, 1972, p. 247.
([3]) Y. KANEKO et S. OKI, *J. Res. Inst. Catal.*, 13, 1965, p. 55, 13, 1965, p. 169 et 15, 1967, p. 185.
([4]) C. WAGNER, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 21, 1970, p. 323.
([5]) A. UENO, T. ONISHI et K. TAMARU, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 756.
([6]) K. TAMARU et T. ONISHI, *Appl. Spectr. Rev.*, 9, 1975, p. 147.
([7]) A. UENO, T. YAMAMOTO, T. ONISHI et K. TAMARU, *J. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1969, p. 3040.
([8]) P. ROYEN et F. EHRHARD, *Erdöl und Kohle*, 1953, p. 195 et 1956, p. 19.
([9]) A. DELUZARCHE, J. P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. MUTH, M. PAPADOPOULOS et C. TANIELIAN, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 797.
([10]) A. DELUZARCHE, R. KIEFFER et A. MUTH, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 3357.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. – *Sur la variété quadratique du bore.* Note (*) de **Marcus Vlasse, Michel Boiret, Roger Naslain, John S. Kasper** et **Klaus Ploog,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Des monocristaux de la variété quadratique du bore élémentaire ont été préparés par réduction à l'hydrogène d'un tribromure de bore de haute pureté au contact d'un filament de tantale maintenu à 1 200°C. L'analyse chimique et l'étude de l'influence d'un dopage au carbone de la phase gazeuse sur l'évolution structurale des dépôts montrent que c'est en fait la seule variété quadratique du bore *pur*. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 10,14\,(1)$ Å et $c = 14,17\,(1)$ Å et le groupe spatial $P\,4_1$ ou $P\,4_3$. La maille contient quatre groupes formulaire $B_{21}.2\,B_{12}.B_{2,5}$ [$d_{calc} = 2,343$ et $d_{exp} = 2,360\,(3)$]. La structure a été affinée à partir de 1 009 réflexions X indépendantes jusqu'à R = 9,5 %. Elle est caractérisée par un squelette tridimensionnel d'atomes de bore voisin de celui de $AlB_{12}\,\alpha$, constitué d'icosaèdres simples (B_{12}) ou ayant une face commune (B_{21}). Une partie des liaisons intericosaédriques est assurée par des atomes de bore isolés.

Single crystals of tetragonal boron have been obtained by hydrogen reduction of high purity BBr_3 *on a tantalum filament heated at* 1 200°C. *The chemical analysis and the influence of vapor phase carbon doping on the structure of the deposits show that it is actually the only tetragonal modification of* pure *boron. The lattice parameters are* $a = 10.14\,(1)$ Å *and* $c = 14.17\,(1)$ Å, *and the space group* $P\,4_1$ *or* $P\,4_3$. *The unit cell contains four chemical units* $B_{21}.2\,B_{12}.B_{2.5}$ *resulting in* $d_{calc} = 2.343$ g.cm^{-3} *for* $d_{meas} = 2.360\,(3)$ g.cm^{-3}. *The structure was refined from* 1 009 *independent* X-*ray reflections to an* R-*factor of* 9,5%. *The structure is based on a three-dimensional boron skeleton, very similar to that reported for* $\alpha - AlB_{12}$, *built up of simple* (B_{12}) *or twinned* (B_{21}) *icosahedra. Part of the intericosahedral bonding is fulfilled by isolated boron atoms.*

L'existence de deux variétés quadratiques du bore a été admise pendant de nombreuses années et analysée en détails par ailleurs ([1]). Plus récemment, E. Amberger et coll. ont établi que l'une d'entre elles, appelée quadr.-α ou quadr.-I selon les auteurs et dont la structure avait été établie par J. L. Hoard et coll., ne pouvait être obtenue en l'absence d'une petite quantité d'impuretés stabilisatrices (carbone, azote, éléments de transition par exemple) [([2])-([5])]. Des études cristallochimiques ultérieures devaient confirmer qu'il s'agissait en fait de phases quadratiques binaires (de formules $B_{48}B_2C_2$, $B_{48}B_2N_2$, $B_{48}B_2Ti_{1,3-2,0}$) ou même ternaires ($B_{48}C_{1,68}Ti_{1,78}$) et non de bore pur [([6]) à ([11])].

Une seconde variété quadratique, appelée quadr.-β ou quadr.-II, a été mentionnée pour la première fois en 1960 par C. P. Talley et coll., et son existence confirmée plus tard par K. Ploog et coll. et par M. Boiret. Ces auteurs avaient noté que son spectre de diffraction X pouvait être indexé à partir d'une maille quadratique pratiquement identique à celle de $AlB_{12}\,\alpha$. Parallèlement, d'autres phases riches en bore du même type étaient signalées (BeB_6 et $LiB_{\sim 10}$ par exemple) sans que toutefois la nature du squelette tridimensionnel de bore qui devait être commun – au moins dans ses grandes lignes – ait pu être établie [([1]), ([3]), ([4]), ([5]), ([12]), ([13]), ([14])].

La détermination par I. Higashi et coll. de la structure de $AlB_{12}\,\alpha$, confirmée indépendamment par J.S. Kasper et coll., nous a incités à entreprendre une étude cristallochimique sur monocristaux des phases qui semblent lui être apparentées et en premier lieu de la variété quadratique du bore mentionnée par C. P. Talley et coll. [([15]), ([16])].

Les monocristaux utilisés dans cette étude ont été prélevés dans des barreaux de bore préparés par dépôt chimique en phase vapeur au contact d'un filament de tantale maintenu à 1 200°C et à partir de mélanges gazeux BBr_3-H_2 de grande pureté. Une analyse à la microsonde montre que la contamination du bore par le tantale est extrêmement faible et demeure limitée au voisinage immédiat de l'âme métallique. La teneur en carbone serait de l'ordre de 200 ppm seulement. Il a été établi, de plus, que lorsqu'on dope la phase gazeuse

avec des traces d'hydrocarbure, la formation de cette variété quadr.-β (ou quadr.-II) du bore se trouve inhibée. Les dépôts sont alors exclusivement constitués du binaire $B_{48}B_2C_2$. Il apparaît donc que la phase signalée par C. P. Talley et coll., et qui fait l'objet de cette étude, est la seule variété quadratique du bore *pur* connue à ce jour.

L'étude radiocristallographique, effectuée à l'aide de chambres de précession et de Weissenberg, conduit à attribuer au bore quadratique la symétrie de Laue $4/m$ et le groupe d'espace $P4_1$ ou $P4_3$. Les paramètres du réseau cristallin sont $a = 10{,}14$ (1) Å et $c = 14{,}17$ (1) Å. La maille élémentaire contient quatre groupes formulaires $B_{21}.2\,B_{12}.B_{2,5}$ et implique une densité théorique de 2,341 [$d_{exp.} = 2{,}360$ (3)].

La structure a été déterminée à partir de données enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique (CuKα) et traitées par la méthode des transformées de Fourier sur la base d'un modèle déduit de la structure de $AlB_{12}\alpha$. Après affmement par la méthode des moindres carrés, le facteur de confiance a été amené à 9,5 % pour les 1 009 réflexions retenues [$I > 2\,\sigma(I)$]. Les coordonnées réduites, les paramètres d'agitation thermique isotrope et les facteurs d'occupation des sites sont donnés au tableau.

La structure du bore quadratique est étroitement apparentée à celle de $AlB_{12}\alpha$. Les squelettes tridimensionnels d'atomes de bore des deux phases ne se différencient que par la présence, pour la variété du bore, de *motifs* B_{21} *complets* (alors que dans $AlB_{12}\alpha$ il manquait dans les motifs B_{19} correspondants les deux atomes [B(24) et B(24 *p*)], et de nouveaux atomes de bore isolés [B(23), B(25) et B(25 *p*)] suppléant l'absence des atomes d'aluminium.

Le squelette tridimensionnel du bore quadratique, essentiellement constitué d'icosaèdres simples B_{12} et d'icosaèdres doubles B_{21}, obéit aux règles générales de la cristallochimie des phases riches en bore [([1]), ([17]), ([18])]. Les motifs B_{12} et B_{21} sont interconnectés par des liaisons B—B directes orientées suivant les pseudo-axes de symétrie d'ordre 5 des icosaèdres ou par des liaisons B—B impliquant les atomes de bore isolés [B(23), B(25), B(25 *p*)] et à un degré moindre de l'atome de bore interstitiel B(26). La maille élémentaire contient huit icosaèdres simples B_{12}, quatre icosaèdres doubles B_{21} et dix atomes de bore isolés.

La structure du bore quadratique est donc complexe. Elle peut être décrite comme un *arrangement de chaînes d'icosaèdres* B_{12} se développant, dans des plans perpendiculaires à l'axe **c** et distants de $c/4$, suivant des directions alternativement parallèles aux axes **a** et **b** (par suite de la présence d'un axe hélicoïdal d'ordre 4). Les chaînes situées dans des plans adjacents, orthogonales entre elles, sont liées par des liaisons intericosaédriques directes et par l'intermédiaire des atomes interstitiels B(26). Un tel arrangement tridimensionnel laisse apparaître des vides de grande taille dans lesquels s'insèrent les doubles icosaèdres B_{21} avec une orientation leur permettant d'échanger un maximum de liaisons intericosaédriques directes, soit entre eux, soit avec les motifs B_{12} des chaînes. Les liaisons restantes sont satisfaites à l'aide des atomes de bore isolés [B(23), B(25) et B(25 *p*)]. Dans ce réseau complexe, chaque icosaèdre B_{12} est lié à six icosaèdres B_{12} adjacents, à cinq icosaèdres doubles B_{21} et à un atome de bore isolé B(23). De la même manière, chaque icosaèdre double B_{21} est lié à dix icosaèdres B_{12} adjacents et à quatre icosaèdres doubles B_{21}; des quatre liaisons restantes sont partagées avec les atomes de bore isolés [B(23) à raison de deux liaisons, B(25) et B(25 *p*)].

Les longueurs moyennes des liaisons B—B au sein des motifs B_{12} et entre motifs B_{12} adjacents — respectivement de 1,799 Å et 1,751 Å — sont comparables à celles observées dans $AlB_{12}\alpha$ (1,805 et 1,709 Å). Il en est de même pour les motifs B_{21} au sein duquel la longueur moyenne de la liaison B—B est 1,813 Å. Il apparaît que les longueurs moyennes des liaisons directes intericosaédriques ($B_{12}-B_{12}$: 1,751 Å, $B_{12}-B_{21}$: 1,724 Å et

TABLEAU

Coordonnées réduites (× 10³), *facteurs d'agitation thermique isotrope* (× 10²) *et facteurs d'occupation des sites* (F.O.) *pour le bore quadratique*

Atome	x	y	z	U	F.O.
B(1)	- 123(1)	742(1)	128(1)	0,54(5)	1,0
B(1P)	238(1)	377(1)	871(1)	0,12(5)	1,0
B(2)	- 40(1)	628(1)	208(1)	0,79(5)	1,0
B(2P)	131(1)	461(1)	790(1)	0,29(5)	1,0
B(3)	- 44(1)	809(1)	225(1)	0,04(5)	1,0
B(3P)	313(1)	459(1)	770(1)	0,14(5)	1,0
B(4)	- 44(1)	893(1)	116(1)	0,04(5)	1,0
B(4P)	394(1)	460(1)	883(1)	0,34(5)	1,0
B(5)	- 33(1)	606(1)	78(1)	0,27(5)	1,0
B(5P)	106(1)	470(1)	920(1)	0,53(5)	1,0
B(6)	- 37(1)	776(1)	28(1)	1,19(5)	1,0
B(6P)	271(1)	468(1)	969(1)	1,55(5)	1,0
B(7)	109(1)	721(1)	244(1)	0,58(5)	1,0
B(7P)	220(1)	607(1)	754(1)	1,25(5)	1,0
B(8)	105(1)	886(1)	191(1)	2,04(5)	1,0
B(8P)	388(1)	608(1)	806(1)	0,60(5)	1,0
B(9)	118(1)	600(1)	155(1)	0,65(5)	1,0
B(9P)	98(1)	622(1)	845(1)	1,79(5)	1,0
B(10)	113(1)	687(1)	47(1)	1,54(5)	1,0
B(10P)	194(1)	616(1)	932(1)	0,34(5)	1,0
B(11)	112(1)	864(1)	65(1)	0,71(5)	1,0
B(11P)	365(1)	613(1)	934(1)	1,39(5)	1,0
B(12)	204(1)	758(1)	144(1)	0,25(5)	1,0
B(12P)	260(1)	702(1)	860(1)	1,91(5)	1,0
B(13)	317(1)	554(1)	362(1)	0,29(5)	1,0
B(13P)	56(1)	814(1)	632(1)	1,15(5)	1,0
B(14)	389(1)	698(1)	325(1)	2,76(5)	1,0
B(14P)	197(1)	886(1)	675(0)	3,52(5)	1,0
B(15)	203(1)	696(1)	340(1)	0,62(5)	1,0
B(15P)	193(1)	706(1)	655(1)	0,30(5)	1,0
B(16)	468(1)	614(1)	413(1)	0,42(5)	1,0
B(16P)	113(1)	964(1)	589(1)	0,39(5)	1,0
B(17)	467(1)	792(1)	420(1)	1,07(5)	1,0
B(17P)	292(1)	955(1)	574(1)	1,23(5)	1,0
B(18)	187(1)	589(1)	449(1)	1,21(5)	1,0
B(18P)	91(1)	688(1)	552(1)	0,29(5)	1,0
B(19)	265(1)	675(1)	547(1)	0,39(5)	1,0
B(19P)	171(1)	767(1)	455(1)	0,70(5)	1,0
B(20)	346(1)	536(1)	496(1)	0,58(1)	1,0
B(20P)	40(1)	849(1)	503(1)	0,52(5)	1,0
B(21)	439(1)	685(1)	524(1)	0,72(1)	1,0
B(21P)	182(1)	940(1)	476(1)	0,11(5)	1,0
B(22)	334(1)	835(1)	497(1)	0,62(1)	1,0
B(23)	39(1)	534(1)	497(1)	0,85(1)	1,0
B(24)	290(1)	839(1)	384(1)	2,87(5)	1,0
B(24P)	33(1)	801(1)	629(1)	2,50(5)	1,0
B(25)	145(1)	433(1)	466(1)	2,02(5)	0,50(3)
B(25P)	61(1)	360(1)	35(1)	0,60(5)	0,50(3)
B(26)	225(1)	244(1)	732(1)	5,83(5)	0,47(3)

$B_{21} - B_{21}$: 1,785 Å) sont sensiblement plus courtes que celles des liaisons au sein des motifs icosaédriques eux-mêmes (B_{12} : 1,799 Å et B_{21} : 1,813 Å) en accord donc avec les règles générales de la cristallochimie des phases riches en bore.

Cette étude a permis d'établir la parenté structurale qui existe entre le bore quadratique et AlB_{12} α et d'introduire, dans la cristallochimie des phases riches en bore, un nouveau motif icosaédrique, l'icosaèdre double B_{21}, intermédiaire entre l'icosaèdre simple B_{12} et

l'icosaèdre triple B_{28} présent dans la variété rh.-β du bore. Une discussion détaillée de la structure du bore quadratique sera publiée par ailleurs ([19]).

(*) Séance du 29 mai 1978.

([1]) R. Naslain, *Boron and Refractory Borides*, V. J. Matkovich, ed., Springer-Verlag, chap. X, 1977, p. 139.
([2]) J. L. Hoard, R. E. Hughes et D. E. Sands, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4507.
([3]) E. Amberger et K. Ploog, *J. Less Common Metals*, 15, 1968, p. 240.
([4]) E. Amberger et K. Ploog, *J. Less Common Metals*, 23, 1971, p. 21.
([5]) K. Ploog, *J. Less Common Metals*, 31, 1973, p. 15.
([6]) K. Ploog, *J. Electrochem. Soc.*, 121, (6), 1974, p. 846.
([7]) G. Will et K. Ploog, *Nature*, 251, (5474), 1974, p. 406.
([8]) G. Will et K. H. Kossobutzki, *Z. für Kristal.*, 142, 1975, p. 384.
([9]) G. Will et K. H. Kossobutzki, *J. Less Common Metals*, 47, 1976, p. 33.
([10]) E. Amberger et K. Polborn, *Acta Cryst.*, B (31), 1975, p. 949.
([11]) K. Ploog, *Acta Cryst.*, B (32), 1976, p. 981.
([12]) C. P. Talley, S. La Placa et B. Post, *Acta Cryst.*, 13, (3), 1960, p. 271.
([13]) M. Boiret, *Thèse 3e cycle*, n° 723, Université de Bordeaux, 1969.
([14]) D. B. Sullenger, K. D. Phipps, P. W. Seabaugh, C. A. Hudgens, D. E. Sands et J. S. Cantrell, *Science*, 163, 1969, p. 935.
([15]) J. Higashi, T. Sakurai et T. Atoda, *J. Solid State Chem.*, 10, 1977, p. 67.
([16]) J. S. Kasper, M. Vlasse et R. Naslain, *J. Solid State Chem.*, 20, 1977, p. 281.
([17]) J. L. Hoard et R. E. Hughes, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, E. L. Muetterties, ed., Wiley, chap. II, 1967, p. 25.
([18]) R. Naslain, A. Guette et P. Hagenmuller, *J. Less Common Metals*, 47, 1976, p. 1.
([19]) M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper et K. Ploog, *J. Solid State Chem.* (à paraître).

M. V., M. B. et R. N. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I*, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex*;
J. S. K. : *General Electric Company, Research and Development Center, Schenectady, New York* 12301 *U.S.A.*;
K. P. : *Max Planck Institüt für Festkörperforschung, Büssnauer Str.* 171, 7000 *Stuttgart*-80, *R.F.A.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la pervaporation de mélanges d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques à travers différentes membranes élastomères.* Note (*) de **Christian Larchet, Jean-Pierre Brun** et **Michel Guillou,** présentée par M. Georges Champetier.

Les caractéristiques de séparation de membranes constituées d'une fine couche (100-400 µm) de différents élastomères sont étudiées en fonction de la nature du mélange hydrocarbure aromatique-hydrocarbure aliphatique utilisé.

The separation characteristics of membranes composed of a thin layer (100-400 µm) *of different elastomers are being studied in accordance with the nature of the aromatic-alphatic hydrocarbon mixture used.*

INTRODUCTION. — Les techniques de distillation extractive et d'extraction par solvant permettant de séparer les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques peuvent être transposées aux techniques de séparation par membrane permsélective, en utilisant un matériau macromoléculaire renfermant des fonctions chimiques de polarité convenable ([1]). La mobilité des chaînes macromoléculaires intervenant de manière importante lors du processus de transfert des espèces diffusant à travers la membrane, il est préférable d'utiliser un matériau présentant les caractères d'un élastomère ([2]).

Pour résumer les différents essais, nous allons présenter successivement l'influence de la nature du polymère employé pour séparer le mélange type benzène, *n*-heptane, puis l'influence de la nature du mélange sur la membrane la plus performante.

Une membrane est caractérisée par le flux de perméat et par la sélectivité de séparation définie par la relation

$$\alpha = \frac{X'/(1-X')}{X/(1-X)},$$

où X et X' représentent respectivement le titre de l'hydrocarbure aromatique en amont et en aval de la membrane.

TABLEAU

N°	Nom commercial	Composition
1.......	Polybutadiène	Haute teneur en *cis*-1,4
2.......	Polyisoprène	Caoutchouc naturel
3.......	« E.P.D.M. »	Copolymère éthylène hexanediène
4.......	« BT 308-NBR »	Polybutadiène 100 g + nitrile acrylique 61 g
5.......	« C.I.N. »	Copolymère isoprène-nitrile acrylique (67,2-32,8)
6.......	« I.N.M. »	Isoprène naturel modifié à l'imide N-méthylmaléique
7.......	« A.C.R. 16 »	Latex à 38 % de nitrile modifié par la soude
8.......	« C.N.I.C.S. »	Caoutchouc naturel modifié à l'isocyanate de chlorosulfonyle
9.......	–	Polybutadiène sulfoné
10.......	–	« E.P.D.M. » sulfoné
11.......	« S.B.R. »	Copolymère butadiène-styrène (76,5-23,5)
12.......	« Kraton »	« S.B.R. » triséquencé
13.......	« Hycar 4021 »	Copolymère acrylate d'éthyle-chloro-2-vinyl-éther
14.......	–	Copolymère butadiène-styrène-vinylpyridine

Le produit flux × épaisseur étant constant dans le domaine d'épaisseur de membrane étudié (100-400 μm), nous avons utilisé cette variable (F × 1, μl/hm²).

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Pour mesurer le flux de pervaporat, nous avons réalisé un dispositif expérimental dont le principe est analogue à celui utilisé par Brun [3]. La composition de la charge et celle du perméat sont déterminées par mesure des indices à l'aide d'un réfractomètre thermorégularisé à 25±0,1°C. Les membranes ont été réalisées par l'Institut de Recherche pour l'Application des Polymères, par moulage à chaud sous pression du mélange matériau macromoléculaire, additif, agent de vulcanisation.

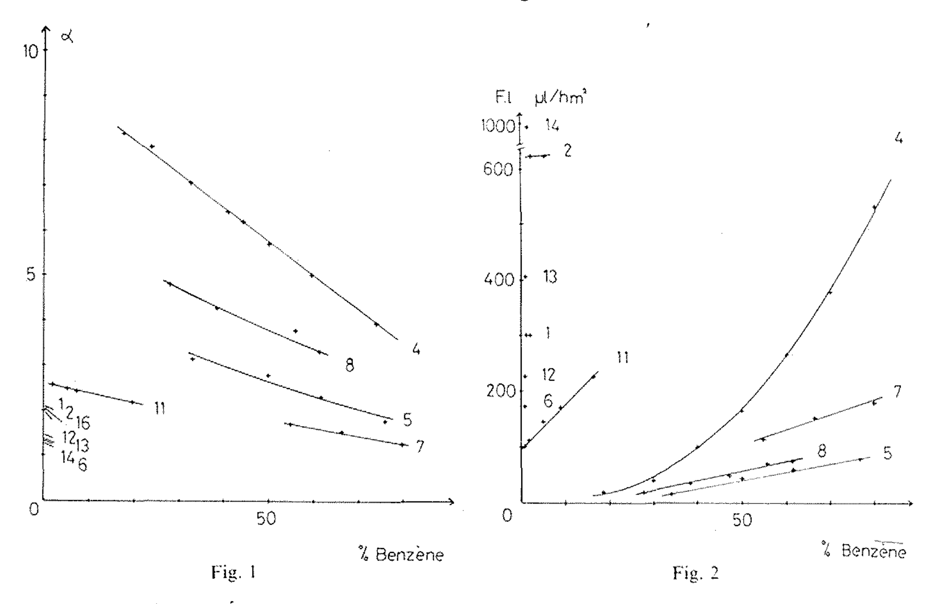


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Évolution de la sélectivité en fonction de la composition du mélange.

Fig. 2. — Évolution du flux de pervaporat en fonction de la composition du mélange.

INFLUENCE DE LA NATURE DU POLYMÈRE SUR LA SÉPARATION DU MÉLANGE BENZÈNE, *n*-HEPTANE. — Les différents polymères utilisés pour confectionner les membranes sont indiqués dans le tableau.

Les courbes I et II donnent respectivement pour chacune des membranes le coefficient de séparation et le flux en fonction du pourcentage en benzène du mélange. Qualitativement, toutes ces membranes possèdent un comportement similaire :

— une sélectivité en faveur du composé aromatique (benzène) par rapport au composé aliphatique (*n*-heptane);

— cette sélectivité décroît quand la teneur en composé aromatique augmente;

— le flux varie en sens inverse de la sélectivité.

Quantitativement, ces membranes présentent, par contre, des performances très variables. Un premier groupe, 6-12-13-14-16, possède une faible sélectivité ($\alpha \simeq 2$), même pour les mélanges les plus pauvres en benzène. L'aspect fortement plissé de ces membranes dans les cellules de pervaporation indique que ce comportement est lié à un gonflement trop important du matériau macromoléculaire dans ces hydrocarbures. Celui-ci diminue en outre les propriétés mécaniques de la membrane et ne permet leur étude que dans un domaine

restreint limité aux faibles teneurs en benzène. Pour certains matériaux, 3-9-10, il se produit, même dans l'heptane pur, un cisaillement de la membrane au niveau des joints de serrage de la cellule, ce qui rend toute mesure impossible.

Les autres membranes, 5-7-8-11, possèdent des propriétés séparatrices plus intéressantes et un domaine d'utilisation plus large.

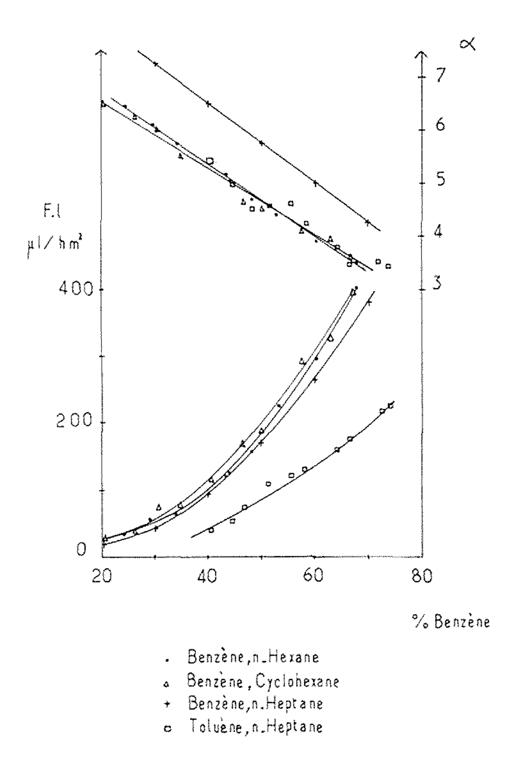


Fig. 3. — Évolution du flux et de la sélectivité en fonction de la nature du mélange étudié.

Ce dernier peut être limité d'un côté par les faibles débits enregistrés avec les mélanges riches en *n*-heptane et, de l'autre, par les problèmes de résistance mécanique liés au gonflement important dans les mélanges riches en benzène.

Le copolymère, butadiène-1 . 3 acrylonitrile, 4, reste le matériau présentant les meilleures performances. D'un point de vue pratique, il possède les coefficients de séparation les plus élevés, tout en permettant des flux importants avec des membranes de faible épaisseur (20 à 100 µm). De plus, il est possible d'obtenir des membranes à taux de groupes nitrile et à taux de vulcanisation variant dans un large domaine; ceci permet d'envisager une étude théorique de l'influence de ces paramètres et laisse la possibilité d'obtenir le meilleur compromis possible entre le flux et la sélectivité.

Enfin, d'un point de vue théorique, il est intéressant de noter que les polymères de base, 1 et 2, des deux membranes les plus sélectives possèdent déjà une sélectivité non négligeable ($\alpha \simeq 2$).

INFLUENCE DE LA NATURE DU MÉLANGE A SÉPARER. — La figure 3 représente les performances d'une membrane, butadiène-1.3 acrylonitrile à 38 % de nitrile pour différents mélanges d'hydrocarbures en C6 et C7 : *n*-heptane, cyclohexane d'une part, benzène et toluène, d'autre part.

Quel que soit l'hydrocarbure aliphatique associé au benzène, le flux de perméat reste pratiquement le même; par contre, on enregistre une différence de sélectivité en faveur de l'heptane. La substitution du toluène au benzène conduit à des performances plus faibles comme l'illustre le mélange *n*-heptane, toluène.

Il est donc possible de séparer deux composés en jouant sur leur différence de comportement vis-à-vis du matériau macromoléculaire. Le composé préférentiellement transféré est celui qui présente le plus d'interactions avec la membrane. Ces interactions peuvent être caractérisées par le gonflement du matériau dans l'hydrocarbure ([1]).

(*) Séance du 22 mai 1978.

([1]) C. LARCHET, *Thèse 3e Cycle*, Paris-VI, 1976.
([2]) C. I. VAN AMERONGEN, *Rubber Chem. and Tech.*, 37, 1964, p. 1065.
([3]) J. P. BRUN, *Thèse Docteur Ingénieur*, Paris-VI, 1974.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des matériaux,
Bât. P 2, *avenue du Général-De-Gaulle,* 94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Activation en synthèse organique. Préparation de phosphoramides β-aminés de structure apparentée à l'hexaméthylphosphotriamide* (HMPT). Note (*) de **Philippe Savignac, Thérèse Cuvigny** et **Henri Normant,** Membre de l'Académie.

Nous décrivons la préparation de phosphoramides β-aminés utilisés comme catalyseurs lors des réactions en milieu bi-phasique solide/liquide. La condensation d'amines secondaires sur les chlorures d'acides $(Me_2N)_2\,P(O)\,Cl$ et $(Cl)_2\,P(O)\,N(CH_3)\,CH_2\,CH_2\,Br$ conduit à ces composés.

We describe the preparation of β-amino ethane phosphoramidates used as catalysts when reactions are done in two-phase solid/liquid media. Condensation of secondary amines with $(Me_2N)_2\,P(O)\,Cl$ *and* $(Cl)_2\,P(O)\,N(CH_3)\,CH_2\,CH_2\,Br$ *gives the products studied.*

Au cours de ces 20 dernières années le problème de l'activation en synthèse organique a peu à peu évolué grâce à l'emploi de solvants aprotiques dipolaires [DMSO ([1]), DMF ([2]), HMPT ([3])] ou d'agents de solvatation spécifique des cations [β-diamines ([4]), éthers couronnes ([5]), cryptates ([6]), etc.]. Les réactions du type transfert de phase représentent dans ce domaine un progrès décisif ([7]).

Nous avons récemment rapporté l'activité catalytique exceptionnelle des diamines-1, 2 ainsi que des phosphoramides β-aminés ([8]) lors de la réaction entre l'acétate de potassium et un halogénure d'alkyle dans l'acétonitrile. Nous décrivons ici la préparation des catalyseurs phosphorés.

Essentiellement, deux voies de synthèse ont été élaborées, elles font appel à des réactions de condensation entre amines et chlorures d'acides phosphorés et se déroulent en deux étapes.

A. La première voie de synthèse utilise le N, N, N', N' tétraméthyl chloro phosphate et les diamines secondaires-tertiaires.

Le N, N, N', N' tétraméthylchlorophosphate est obtenu par réaction d'échange entre l'oxychlorure de phosphore et le HMPT ([9]) :

$$\text{(i)}\qquad 2(Me_2N)_3\,P(=O) + Cl_3\,P(=O) \rightarrow 3(Me_2N)_2\,P(=O)\,Cl, \qquad 88\text{-}90\ \%$$

Ce chlorure d'acide est ensuite opposé à une diamine secondaire-tertiaire en solution dans le benzène sec pour conduire au phosphoramide aminé en β :

$$\text{(ii)}\qquad (Me_2N)_2\,P(=O)\,Cl + 2\,HN\frown NR \xrightarrow{C_6H_6} (Me_2N)_2\,P(=O)\,N\frown NR,$$

$$HN\frown NR = HN\langle\,\rangle N\,CH_3,\quad HN(CH_3)\,CH_2\,CH_2\,N(CH_3)_2,\quad HN(CH_3)\,CH_2\,CH_2\,N(CH_3)\,H.$$

B. La seconde voie de synthèse utilise un dichlorure d'acide phosphoré contenant le motif amino-éthane résultant de la condensation de la N-méthyl bromo-2 éthylamine sur

l'oxychlorure de phosphore :

(i)

$$Cl_3\underset{\underset{O}{\|}}{P} + HBr,\ \ HN(CH_3)CH_2CH_2Br \xrightarrow[CHCl_3]{2\,NEt_3} Cl_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N(CH_3)CH_2CH_2Br, \quad 90\,\%.$$

En réalisant la réaction à $-15°$ nous nous limitons à une monosubstitution sur le phosphore.

En présence d'un excès d'amine secondaire en solution dans le benzène, le N-méthyl bromo-2 éthyl dichloro phosphate conduit directement au composé entièrement substitué sur le phosphore ainsi que sur le carbone en β :

$$\text{(ii)}\quad Cl_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N(CH_3)CH_2CH_2Br + 6\,R_2NH \xrightarrow{C_6H_6} (R_2N)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N(CH_3)CH_2CH_2NR_2$$

$$R_2NH = HN(CH_3)_2,\ \ HN\square$$

Une troisième voie de synthèse a également été employée [10] mais non développée; elle utilise la réactivité d'un phosphoramidure sodique [11] vis-à-vis du N, N, N', N' tétraméthyl chlorophosphate

$$(Me_2N)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}N(CH_3)Na + Cl\underset{\underset{O}{\|}}{P}(NMe_2)_2 \rightarrow (Me_2N)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-N(CH_3)-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(NMe_2)_2, \quad 85\,\%.$$

Toutes les réactions rapportées ici sont aisément réalisables et transposables sans difficulté à des quantités importantes de produits. L'utilisation des deux chlorures d'acides phosphorés permet de diversifier les substituants du phosphore ou du carbone en β ainsi que la longueur de la chaîne carbonée et la structure de l'amine. Les composés préparés sont répertoriés dans le tableau I.

Tous les composés préparés donnent, lors de la distillation, des signes de décomposition. Les rendements que nous donnons correspondent à des rendements bruts; la pureté des produits a été vérifiée par RMN du proton.

Les composés portant en β un azote tertiaire sont susceptibles de donner un sel d'ammonium quaternaire (tableau II); cependant si la réaction de quaternarisation est relativement rapide avec Br CH_3 ou I CH_3 à température ambiante, elle est extrêmement lente avec le chlorure de benzyle qui ne réagit que partiellement, même après plusieurs jours.

Mode opératoire. — A. (ii) Dans un flacon à pression de 250 ml on introduit 8,5 g (0,05 mole) de N, N, N', N' tétraméthyl chlorophosphate et 10 g (0,1 mole) de N-méthyl pipérazine dissous dans 100 ml de C_6H_6 sec; on porte au bain-marie à 70° pendant 12 h. Après refroidissement du mélange on filtre le chlorhydrate, chasse le C_6H_6 sous vide et

TABLEAU I

Phosphoramides	Méthode	Rdt (%)	^1H RMN (CCl_4) δ (10^{-6}), TMS ext
$(Me_2N)_2P(O)N\langle\;\rangle NCH_3$ (12)	A	95	2,2 (m, 7 H); 2,5 (d, 12 H) 2,93 (m, 4 H)
$(Me_2N)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (13)	A	90	2,1 (s, 6 H); 2,5 (d, 12 H) 2,2–3,3 (m, 7 H)
$(Me_2N)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)P(O)(NMe_2)_2$	A	92 solide à bas point de fusion	2,6 (d, 24 H); 2,65 (d, 6 H) 3, (m, 4 H)
$(Me_2N)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$	B	96	
$(\square N)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2N\square$	B	93	1,8 (m, 12 H); 2,55 (m, 9 H) 3, (m, 10 H)

reprend le résidu huileux par la soude concentrée (50 ml); on extrait au CH_2Cl_2 (3 × 50 ml), sèche, filtre et chasse le solvant. On obtient 11 g d'une huile légèrement colorée, qui est reprise à l'éther sec (200 ml); on filtre sur fritté garni de célite et de noir animal et chasse l'éther sous vide.

De manière analogue, nous avons fait réagir la N, N, N'-triméthyl éthylène diamine et la N, N'-diméthyl éthylène diamine (bain-marie 70° pendant 30 h).

TABLEAU II

	F (°C)	^1H RMN (D_2O) δ (10^{-6}) TMS ext
$(Me_2N)_2P(O)N\langle\;\rangle \overset{+}{N}(CH_3)_2\ I^-$	> 260	2,63 (d, 12 H); 3,15 (s, 6 H); 3,35 (m, 8 H)
$(Me_2N)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\ I^-$	181	2,6 (d, 12 H); 2,65 (d, 3 H); 3,15 (s, 9 H); 3,43 (s, 4 H)
$(\square N)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)\square\ I^-$	170	1,8 (m, 8 H); 2,15 (m, 4 H); 2,65 (d, 3 H); 3,05 (m, 10 H); 3,45 (m, 9 H)

B. (i) Dans un tétracol de 500 ml muni d'un agitateur, d'un thermomètre plongeant, d'une ampoule isobare et balayé par un courant d'azote, on introduit 15,3 g (0,1 mole) d'oxychlorure de phosphore et 23 g (0,105 mole) de bromhydrate de N-méthyl bromo-2 éthylamine dans 200 ml de $CHCl_3$. On refroidit à $-15°$ et ajoute goutte à goutte 22,2 g (0,22 mole) de NEt_3 dans 50 ml de $CHCl_3$. L'addition achevée, on abandonne 1 h à $-15°$ puis laisse revenir lentement à température ambiante. On chasse le $CHCl_3$ sous vide, reprend le résidu solide par 200 ml d'éther sec, filtre et rince plusieurs fois le solide à l'éther. Après avoir chassé l'éther sous vide, on recueille 25,5 g (90 %) de chlorure d'acide utilisé sans purification ultérieure

^{1}H RMN(CCl_4); $\delta(10^{-6})$ TMS : 2,93 (d, 3 H); 3,25-3,93 (m, 4 H).

(ii) Dans un flacon à pression de 250 ml on introduit 10 g (0,039 mole) de N-méthyl β-brométhyl dichlorophosphate et 17,5 g (0,041 mole) de pyrrolidine dans 100 ml de C_6H_6. On abandonne 3 h à température ambiante puis chauffe 12 h au bain-marie à 70°. Après refroidissement, on chasse C_6H_6 et reprend le résidu huileux par 50 ml de soude concentrée, extrait au CH_2Cl_2 (3 × 50 ml), sèche, filtre et chasse le solvant sous vide; on obtient une huile qui est reprise par 200 ml d'éther; filtrer comme précédemment sur célite et noir animal, puis chasser le solvant. On obtient 11,8 g (96 %) d'une huile.

Nous avons fait réagir la diméthylamine de manière analogue.

(*) Séance du 12 juin 1978.

(1) C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1021; D. Martin, A. Weise et H. J. Niclas, *Angew. Chem.*, Int., Ed., 6, 1967, p. 318.

(2) S. S. Pizey, *Synthetic Reagents*, John Wiley and Sons, 1, 1974.

(3) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791; *Angew. Chem.*, Int. Ed., 6, 1967, p. 1046.

(4) C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1619.

(5) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2495 et 7017.

(6) J. M. Lehn, *Structure and Bonding*, 16, 1973.

(7) W. P. Weber et G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, 1977.

(8) H. Normant, Th. Cuvigny et Ph. Savignac, *Synthesis*, 1975, p. 805; *Heart Cut, Chem. Tech.*, 1976, p. 350.

(9) P. Lester, U.S. Pat., n° 2 678 335, 1954.

(10) H. W. Coover Jr et R. L. McConnel, U.S. n° 2 798 086, 1957; P. I. Alimov, M. A. Zvereva et O. N. Fedorva, *Kim. i Primenenie Fosfororgan Svedinenii Akad Nauk S.S.S.R. Trudy* 1-oi *Konferents*, 1955, p. 164, Chemische Fabrik J. A. Benckiser, 1958, Ger. n° 1 041 044; 61 . 042 . 582.

(11) P. Coutrot et P. Savignac, *J. Chem. Res.*, (S), 1977, p. 308; (M), 1977, p. 3401.

(12) P. H. Terry et A. B. Borkonec, *J. Agr. Food. Chem.*, 21, 1973, p. 500.

(13) A. D. Caunt et M. S. Fortuin, 1973, *Germ. Offen.*, 2.329.723.

Laboratoire de Synthèse organique, L.A. 239,
Université Pierre-et-Marie-Curie, Tour 44-45, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05
et *Équipe C.N.R.S.-I.R.C.H.A.*, 2-8, *rue Henri-Dunant*, 94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroboration de quelques arylsulfones β, γ-éthyléniques.* Note (*) de **Robert Moreau, Yves Adam** et **Philippe Loiseau,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Quelques arylsulfones β, γ-éthyléniques ont été traitées par le diborane ou le borabicyclononane 9-BBN, puis par H_2O_2; deux hydroxysulfones sont possibles : leurs proportions respectives sont déterminées par la configuration de la chaîne et par le choix de l'agent d'hydroboration. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir par cette méthode l'un seulement de ces deux alcools.

Some unsaturated arylsulfones have been added to diborane or 9-BBN, then to hydrogen peroxide. Two hydroxysulfones have been obtained in a proportion determined by the configuration of the chain and by the choice of the reagent of hydroboration. In most cases, with this method, it is possible to get only one of the two alcohols.

Dans un précédent mémoire [1], deux d'entre nous ont montré que l'action du diborane puis de l'eau oxygénée sur l'allyl triméthoxy-3.4.5 phénylsulfone fournissait un mélange à peu près à parties égales des alcools primaires et secondaires; en effet l'électronégativité du groupe sulfonyle modifie le sens de l'addition du diborane et ce résultat est en accord avec les prévisions de Brown [2]. Au contraire, en remplaçant le diborane par le borabicyclononane (9-BBN), nous avons obtenu l'alcool primaire pratiquement pur.

Au cours de ces réactions, on n'observe ni réduction, ni élimination du groupe sulfonyle et c'est ce qui en fait tout l'intérêt. On ne trouve sur ce sujet qu'un seul travail, celui de Krug et Boswell qui ont étudié l'action du diborane sur le méthyl-3 dihydro-2.3 thiophène dioxyde-1.1 [3]. Nous avons donc étendu notre étude à d'autres sulfones : c'est ce qui fait l'objet de la présente Note.

Synthèse des alcényl arylsulfones. — Les sulfones β, γ-éthyléniques utilisées dans ce travail sont présentées dans le tableau I. Elles ont été obtenues par action des arylsulfinates alcalins sur des halogénures d'alcényle; les rendements sont de l'ordre de 70 à 80 %. Lorsque la chaîne alcényle comporte plus de trois atomes de carbone, on peut observer des transpositions : ainsi, en condensant le *p*-toluènesulfinate de sodium avec le chloro-3 butène-1, un mélange de sulfones éthyléniques dans lequel prédomine la *trans* crotyl *p*-tolysulfone est obtenu; cette transposition a déjà été observée par Bickart [4]; ce produit est également obtenu en condensant le *p*-toluène sulfinate de sodium avec le chlorure de crotyle (95 % *trans*); l'identité des deux produits de réaction a été établie par CPV (phase stationnaire OV-1). Le produit brut est huileux; par cristallisation dans l'éthanol, nous avons obtenu la sulfone *trans* pure qui ne semble pas avoir été décrite. Son spectre de RMN à 270 MHz montre un doublet à $1{,}57 . 10^{-6}$ (CH_3- de la chaîne), un doublet à $3{,}63 . 10^{-6}$ ($-SO_2-CH_2-$) en faveur d'une structure *trans* [5] et un multiplet centré vers $5{,}40 . 10^{-6}$ pour les deux protons éthyléniques; par irradiation du méthyle, le signal se simplifie et il devient facile de calculer les différentes constantes impliquées dans le système :

```
Ar-SO2-CH2            H
     (c)   \        / (b)
             C = C
           /        \
          H          CH3
         (a)         (d)
```

$$H_{(a)} = 5{,}34 . 10^{-6}; \qquad H_{(b)} = 5{,}47 . 10^{-6};$$

$$J_{ab} = 15{,}2 \text{ Hz}; \quad J_{ac} = 7 \text{ Hz}; \quad J_{bd} = 6 \text{ Hz}; \quad J_{bc} = J_{ad} = 1 \text{ Hz}.$$

La structure *trans* est confirmée par la valeur de J_{ab}.

TABLEAU I

$$X-C_6H_4-SO_2-CH_2-CH=CH-R \quad (\text{trans})$$

N°	X	R	Analyse	Rdt (%) th.	ν_s SO_2 (cm^{-1})
1 *a*............	H	H	$C_9H_{10}O_2S$ $É_{0,7}$ 140°	74	1 150
1 *b*............	Méthyl-4	H	$C_{10}H_{12}O_2S$ F 53°	77	1 145
1 *c*............	Méthoxy-2	H	$C_{10}H_{12}O_3S$ $É_{32}$ 190-198°	59	1 150
1 *d*............	Triméthoxy-3.4.5	H	$C_{12}H_{16}O_5S$ F 102°	80	1 135
1 *e*............	Méthyl-4	CH_3	$C_{11}H_{14}O_2S$ F 50-52°	([a])	1 145

([a]) Rdt *trans* + *cis* = 95 %.

RÉACTION D'HYDROBORATION. — Nous l'avons réalisée selon le protocole de Brown [([6]), ([7])] : l'organoborane a été obtenu avec B_2H_6 ou avec le 9-BBN au sein du THF. Dans le cas de B_2H_6, nous avons utilisé un générateur externe ($NaBH_4 + BF_3$. Et_2O/diglyme). L'équation de la réaction est :

$$\underset{\mathbf{1}}{Ar-SO_2-CH_2-CH=CH-R} \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{Ar-SO_2-CH_2-CHOH-CH_2R} + \underset{\mathbf{3}}{Ar-SO_2-CH_2-CH_2-CHOH-R}$$

A. *Hydroboration avec* B_2H_6, *puis* H_2O_2 (méthode A). — Ici les substituants sur le noyau ont peu d'influence sur le sens de l'addition de B_2H_6; la proportion des alcools **2** et **3** dans le mélange réactionnel oscille autour de 50/50 lorsque R = H; quand R = CH_3, l'effet du CH_3 et du SO_2 s'additionnent et l'hydroxylation s'effectue presque uniquement en β (alcool **2**).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1 *a* → **2** *a* (54 %) + **3** *a* (46 %),

1 *d* → **2** *d* (45 %) + **3** *d* (55 %),

1 *e* → **2** *e* (97 %) + **3** *e* (3 %).

B. *Hydroboration avec* 9-BBN, *puis* H_2O_2 (méthode B). — Les facteurs stériques sont ici très importants.

Dans le cas des sulfones éthyléniques **1** *a*, **1** *b*, **1** *c* et **1** *d*, on obtient 100 % d'hydroxysulfone **3** : la CPV montre que l'hydroxysulfone **2** est absente. Dans le cas de la sulfone éthylénique **1** *e*, on obtient 98 % d'alcool **3** et 2 % d'alcool **2**.

ANALYSE DES PRODUITS DE RÉACTION ET VÉRIFICATION DE LA STRUCTURE DES HYDROXYSULFONES OBTENUES. — Dans tous les cas les produits de réaction ont été analysés par CPV après silylation (BSTFA + dioxanne ou chloroforme) et comparés avec des alcools de référence obtenus par plusieurs procédés :

— à partir des arylméthylsulfones correspondantes : le carbanion α-sulfoné est condensé soit avec le bromo-éthanol lorsque l'agent de métallation est le butyllithium [([8]), ([9])] (méthode C), soit avec un aldéhyde aliphatique lorsqu'il est obtenu avec le bromure d'éthylmagnésium ([10]) (méthode D).

— à partir des arylsulfinates de sodium par reflux avec le bromo-3 propanol dans l'éthanol (méthode E).

TABLEAU II

β et γ-hydroxysulfones $Ar-SO_2-R$

N°	R	Analyse	Méthode Rdt (%) th.	ν_s SO_2 (cm^{-1})	δ SO_2-CH_2- (10^{-6})
2 *a*...........	$-CH_2-CHOH-CH_3$	$C_9H_{12}O_3S$ F 46°	D 90	1 145	3,75 d, J=7
3 *a*...........	$-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$C_9H_{12}O_3S$ $É_{17}$ 235-241°	B 93 C 80 E 51	1 150	3,00 t, J=7
3 *b*...........	$-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$C_{10}H_{14}O_3S$ $É_2$ 148-154°	B 77 E 48	1 150	2,85 t, J=7
3 *c*...........	$-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$C_{10}H_{14}O_4S$ $É_{0,6}$ 206°	B 78 C 52 E 24	1 150	3,2 m
2 *d*...........	$-CH_2-CHOH-CH_3$	$C_{12}H_{18}O_6S$ F 151 – 152°	([a])	1 135	3,16 d, J=4 3,18 d, J=6
3 *d*...........	$-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$C_{12}H_{18}O_6S$ F 119-120°	([a]) B 96	1 135	3,32 t, J=8 3,45 t, J=5
2 *e*...........	$-CH_2-CHOH-C_2H_5$	$C_{11}H_{16}O_3S$ $É_{0,6}$ 150-155°	A 94 B 95	1 145	3,10 d, J=6

([a]) *Voir* le texte.

Dans la majorité des cas, les alcools obtenus par l'une de ces méthodes ont été purifiés et étudiés de la manière habituelle (micro-analyse, infrarouge, RMN). Dans le cas des produits **2** *d* et **3** *d*, le mélange des deux alcools a été séparé par chromatographie liquide préparative sous une pression de 10 bar ([11]). Certaines de ces hydroxysulfones sont nouvelles, leurs caractères physiques sont indiqués dans le tableau II.

CONCLUSION. — Cette réaction constitue donc une bonne méthode de préparation de β ou de γ-hydroxysulfones : la sulfone éthylénique de départ est généralement d'accès facile et, avec le 9-BBN, on peut le plus souvent obtenir avec un excellent rendement l'hydroxy-3 alkyl arylsulfone.

(*) Séance du 29 mai 1978.

([1]) R. C. MOREAU, Y. ADAM et O. FOUSSARD-BLANPIN, *Eur. J. Med. Chem.*, 10, 1975, p. 247.
([2]) H. C. BROWN et R. M. GALLIVAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2906.
([3]) R. C. KRUG et D. E. BOSWELL, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 95.
([4]) P. BICKART, F. W. CARSON, J. JACOBUS, E. G. MILLER et K. MISLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4869.

([5]) K. KOOSHA, J. BERLAN, M. C. CAPMAN et W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1291.
([6]) G. ZEIFEL et H. C. BROWN, *Organic Reactions*, 13, 1963, p. 1.
([7]) H. C. BROWN, *Organic Synthesis* via *Boranes*, J. Wiley and Sons, New York, 1975.
([8]) W. E. TRUCE et K. R. BUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3577.
([9]) M. JULIA et D. UGUEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 513.
([10]) L. FIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3919.
([11]) « Chromatospac préparatif 100, Jobin et Yvon ».

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie, 4, *avenue de l'Observatoire*, 75006 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et étude de la conductivité électrique des verres appartenant au système monosulfure de sodium-disulfure de germanium.* Note (*) de **Bernard Barrau, Ali Kone, Michel Ribes, Jean-Louis Souquet** et **Maurice Maurin,** présentée par M. Ivan Peychès.

L'étendue du domaine de vitrification dans le système monosulfure de sodium, disulfure de germanium, correspond à des fractions molaires en sulfure alcalin comprises entre 0 et 0,6. Les spectres de diffusion Raman de ces verres et des composés cristallisés correspondants montrent que l'entité de base de la structure demeure le tétraèdre GeS_4. L'étude de la variation de la conductivité ionique des matériaux vitreux a été effectuée en fonction de la composition et de la température.

La conductivité atteint à 25°C pour le verre le plus riche en sulfure Na_2S une valeur maximale de 5.10^{-6} $(\Omega.cm)^{-1}$.

The glass forming region in the Na_2S-GeS_2 *system was determined (from 0 to 0.6 expressed in molar ratio of* Na_2S). *The strong resemblance between glassy and crystalline Raman spectra shows that* GeS_4 *tetrahedra are present in the glasses. Ionic conductivity has been measured over a range of temperature and composition. The glass* 0.6 Na_2S 0.4 GeS_2 *has at room temperature a good conductivity of about* 5×10^{-6} $(\Omega.cm)^{-1}$.

SYNTHÈSE DES VERRES. — Le monosulfure de sodium et tous les verres synthétisés sont très hygroscopiques. Leurs manipulations sont effectuées en boîte à gants, dans une atmosphère d'azote desséchée par de l'anhydride phosphorique.

La préparation et le contrôle des sulfures de départ sont effectués selon des méthodes déjà décrites ([1]).

Les mélanges en quantités convenables des sulfures intimement broyés sont introduits dans des creusets en carbone vitreux eux-mêmes placés dans des ampoules de silice qui sont ensuite scellées sous vide secondaire. Dans un premier temps, ces mélanges sont portés à des températures voisines de 500°C pendant 48 h. Les thiogermanates cristallisés ainsi obtenus sont ensuite fondus à des températures comprises entre 700 et 800°C. Une trempe rapide à la température ambiante permet d'obtenir les verres qui sont alors recuits à 250°C. Ils sont transparents, de couleur brune orangée.

L'étendue du domaine de vitrification est déterminé par diffraction des rayons X. Dans nos conditions de préparation, il correspond à des fractions molaires en sulfure modificateur (Na_2S) comprises entre 0 et 0,6.

ASPECT STRUCTURAL. — Nous avons étudié par spectroscopie Raman laser les matériaux vitreux et les produits cristallisés correspondants, de même composition chimique.

La comparaison des spectres obtenus montre que les pics caractéristiques des tétraèdres GeS_4 [dont l'identité a été établie par l'étude structurale aux rayons X des composés cristallisés ([2])] apparaissent aux mêmes fréquences. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure 1 les spectres des métathiogermanates de sodium.

On note seulement, comme cela a déjà été observé dans une étude comparable des verres à base d'oxyde ([3]), un élargissement des raies.

On peut donc conclure au maintien de l'unité structurale tétraédrique GeS_4 dans les matériaux vitreux.

MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE. – Deux études antérieures [(4), (5)] ont permis de montrer que les composés vitreux des systèmes Na_2S-SiS_2 et Na_2S-GeS_2 étaient des conducteurs purement ioniques. Par analogie avec les verres à base d'oxyde, oxosilicates par exemple, on peut penser qu'ici aussi la conduction ionique est assurée par les cations alcalins.

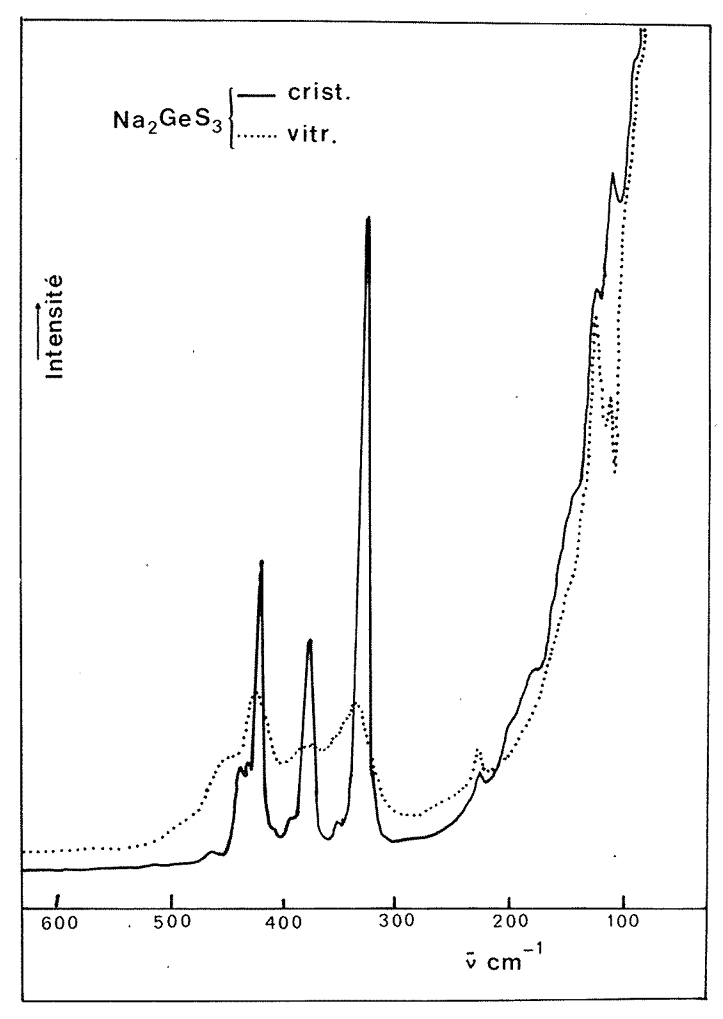


Fig. 1. – Comparaison des spectres Raman de métathiogermanates de sodium à l'état vitreux et à l'état cristallisé.

Les échantillons destinés aux mesures électriques sont des disques de 7 à 8 mm de diamètre, d'environ 1 mm d'épaisseur, associés à des électrodes de graphite.

Pour tous les verres étudiés la conductivité a été déduite du tracé des diagrammes d'impédance complexe ainsi que nous l'avons décrit dans une précédente note (6).

Les courbes représentatives, en diagramme d'Arrhenius, des valeurs des conductivités que nous avons obtenues sont des droites. Les conductivités dépendent donc de la température et de la composition et vérifient la relation $\sigma = \sigma_0 \exp(-E\sigma/RT)$ (*fig.* 2).

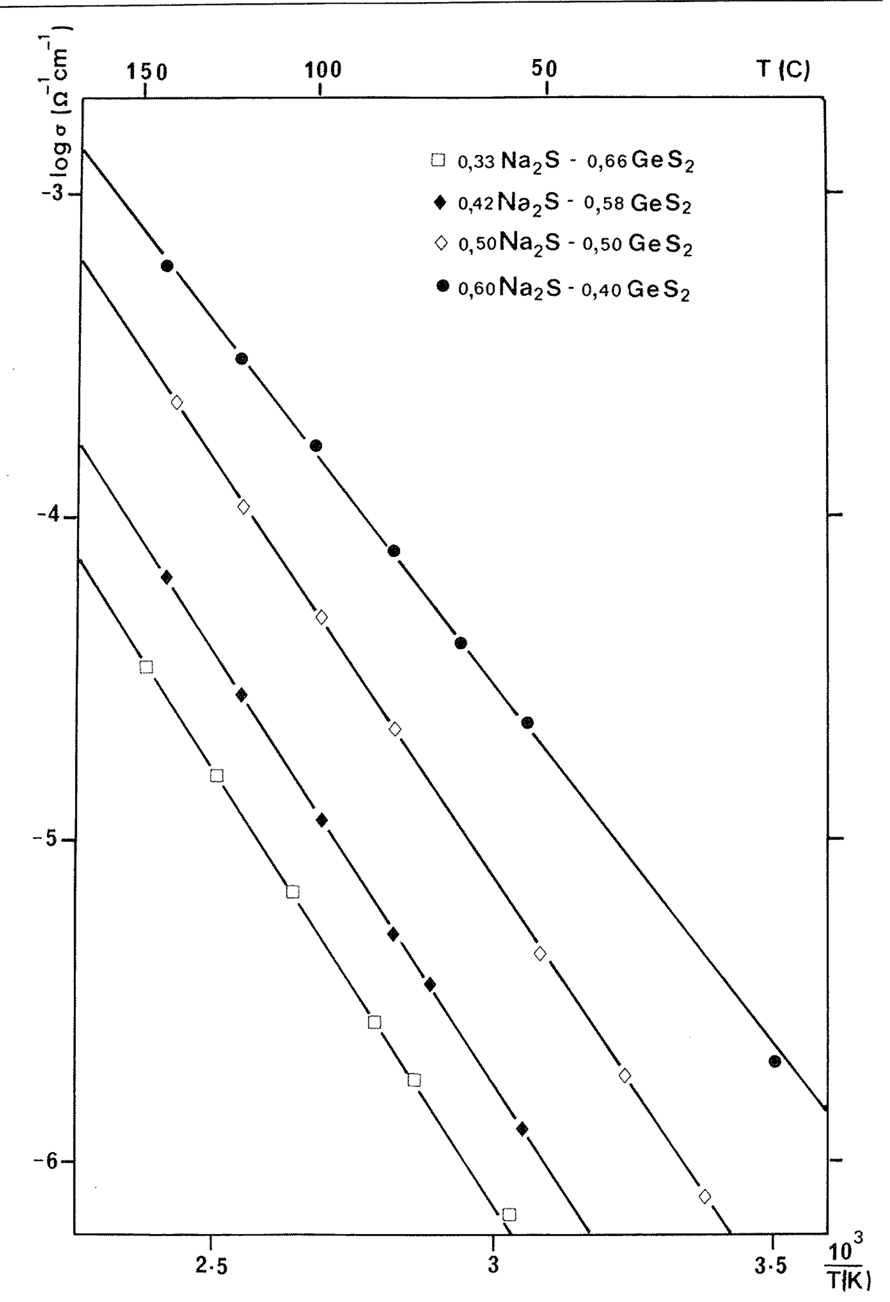


Fig. 2. — Conductivité des verres du système Na_2S-GeS_2.

Le tableau donne, en fonction de la composition des verres les valeurs correspondantes de log σ_0 et E_σ.

On peut constater à l'examen de ces valeurs que comme cela a déjà été observé pour les verres à base d'oxyde, l'énergie d'activation augmente avec la fraction molaire en formateur (GeS_2), le terme préexponentiel varie peu dans la limite des erreurs expérimentales.

TABLEAU

Composition (fraction molaire)	$\log \sigma_0$ $(\Omega . cm)^{-1}$	E σ (kcal $mole^{-1}$)
0,33 Na_2S 0,66 GeS_2..................	1,94	12,4
0,42 Na_2S 0,58 GeS_2..................	2,20	12,2
0,50 Na_2S 0,50 GeS_2..................	2,58	11,8
0,60 Na_2S 0,40 GeS_2..................	2,14	10,2

A température constante la conductivité augmente fortement avec la teneur en sulfure alcalin. A 25°C, la conductivité est comprise entre 10^{-7} et 5.10^{-6} $(\Omega . cm)^{-1}$; elle est meilleure que celle des verres à base d'oxyde de même stoechiométrie [(7), (8)]. Dans la structure du matériau vitreux on peut penser que les liaisons sodium-soufre sont plus facilement rompues que les liaisons sodium-oxygène, ce qui est à rapprocher de l'abaissement du point de fusion des composés cristallisés de même composition, les composés soufrés ayant une température de fusion plus basse que celles de leurs analogues oxygénés [(9), (10)].

(*) Séance du 29 mai 1978.

(1) M. MAURIN et M. RIBES, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1876.
(2) J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT et M. MAURIN, *J. Sol. State Chem.*, 23, 1978, p. 155.
(3) S. A. BRAWER et W. B. WHITE, *J. Chem. Phys.*, 63, (6), 1975, p. 2421.
(4) M. AUDIER, D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 499.
(5) B. BARRAU, J. M. LATOUR, D. RAVAINE et M. RIBES, *Silicates Industriels* (en cours de publication).
(6) D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *J. Chim. Phys.*, 71, (5), 1974, p. 693.
(7) K. HUGUES et J. O. ISARD, *Physics of Electrolytes*, 1972, p. 351, Academic Press, London.
(8) K. K. EVSTROP'EV et V. K. PAVLOVSKII, *Struct. Glass*, 7, p. 103, 1966, Consultants bureau, New York.
(9) M. K. MURTHY et J. AGNAYO, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, (9), 1964, p. 446.
(10) J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, M. RIBES et M. MAURIN, *Rev. Chim. Min.*, 9, 1972, p. 757.

B. B., M. R. et M. M. : *Laboratoire de Chimie minérale C, E.R.A.* 314, *Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon*, 34060 *Montpellier;*

A. K. et J.-L. S. : *Laboratoire d'Énergétique électrochimique, L.A. n°* 265, B.P. n° 44, 38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

CHIMIE DU SOLIDE. – *Étude structurale de la phase* Tl_3VS_4.

Note (*) de **Marcus Vlasse** et **Léopold Fournes,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

La phase Tl_3VS_4 est cubique, de groupe spatial $I\bar{4}3m$ et de paramètre $a=7,504(5)$ Å avec $Z=2$. L'étude de la structure effectuée sur monocristal conduit à un facteur de confiance $R=0,049$. La structure de Tl_3VS_4 peut être décrite comme un réseau tridimensionnel constitué de tétraèdres réguliers VS_4 isolés et d'atomes de thallium. Ces derniers assurent la cohésion entre les tétraèdres.

Tl_3VS_4 *is cubic, its space group is* $I\bar{4}3m$. *The cell parameter is:* $a=7.504(5)$ Å *with* $Z=2$. *The structural study carried out with single crystal data led to an* R *value of* 0.049. *Its structure can be described as a three-dimensional lattice made up of regular isolated* VS_4 *tetrahedra held together by thallium atoms.*

Lors de l'étude du pseudo-binaire TlS-VS, nous avons obtenu pour des concentrations riches en sulfure de thallium des cristaux de la phase Tl_3VS_4.

Cette phase avait été obtenue antérieurement par Crevecœur ([1]) qui a proposé une structure cristalline à partir d'une vingtaine seulement de réflexions mesurées sur diagramme de poudre. Ce calcul a permis d'obtenir un facteur de confiance R égal à 0,16.

Pour approfondir le système Tl-V-S [([2]), ([3])] et vérifier les résultats de Crevecœur, nous avons effectué une étude structurale précise de Tl_3VS_4 sur monocristal.

Des monocristaux de Tl_3VS_4 ont été obtenus à partir d'un mélange stoechiométrique des sulfures TlS et VS. Après chauffe de quelques heures à 600°C, le mélange réactionnel subit un recuit d'une dizaine de jours à 450°C suivi d'un refroidissement lent (25°C/h). Le monocristal utilisé pour l'étude cristallographique a une forme sensiblement sphérique avec un diamètre de 0,1 mm environ.

Les diagrammes de Weissenberg et de précession révèlent une maille cubique de paramètre $a = 7,504$ (5) Å *et de symétrie de Laue* $m3m$. La maille élémentaire contient deux motifs formulaires [$d_{mes}=6,17$ (6), $d_{calc}=6,23$].

TABLEAU I

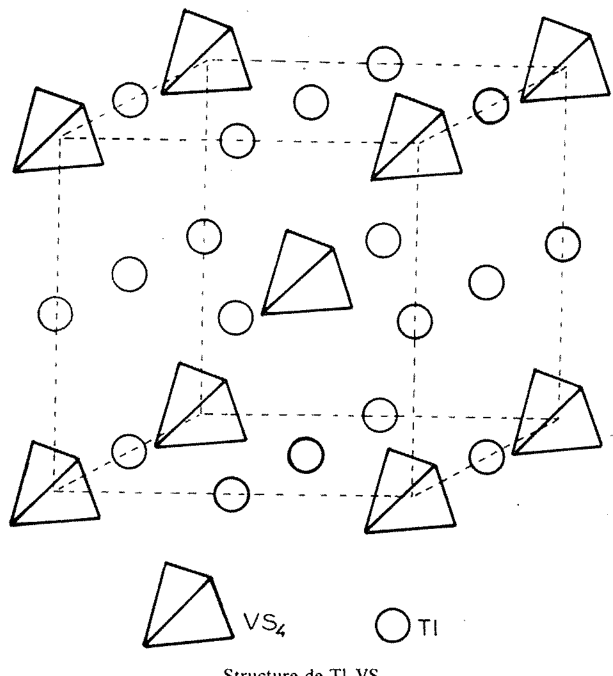
Coordonnées réduites et facteur d'agitation thermique anisotrope pour la phase Tl_3VS_4

Atomes	Positions	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{12}
V............	2 (*a*)	0	0	0	0,006 6 (5)	0,006 6 (5)	0
Tl...........	6 (*b*)	0	1/2	1/2	0,006 6 (5)	0,016 9 (7)	0
S............	8 (*c*)	0,167 (1)	0,167 (1)	0,167 (1)	0,004 7 (5)	0,004 7 (5)	−0,002 2 (6)

La condition d'existence observée : hkl : $h+k+l=2n$ est compatible avec les groupes $I432$, $I\bar{4}3m$ ou $Im3m$. Dans ces groupes les atomes de vanadium, de thallium et de soufre peuvent occuper respectivement les positions 2 (*a*), 6 (*b*) et 8 (*c*). Pour les groupes $I432$ et $Im3m$ l'occupation de ces positions exige la condition supplémentaire : hkl : $h, k, l=2n$. Cette condition n'ayant pas été observée pour Tl_3VS_4, nous avons retenu le groupe $I\bar{4}3m$, qui se trouvera confirmé *a posteriori*.

Les intensités de réflexions ont été mesurées par la méthode de balayage $\theta/2\theta$ à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD 3 » utilisant le rayonnement monochromatique MoK_α ($\lambda=0,7107$ Å). Toutes les réflexions ont été utilisées jusqu'à $\theta=45°$ et

pour $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Les moyennes des mesures effectuées ont permis de rassembler 67 valeurs indépendantes qui ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation, mais non d'absorption.



Structure de Tl_3VS_4.

Plusieurs cycles d'affinement anisotrope ont été effectués, en utilisant les positions atomiques proposées par Crevecœur, grâce à un programme des moindres carrés modifié pour permettre les corrections de dispersion anormale réelle et imaginaire ([4]). Ces calculs ont

TABLEAU II

Distances interatomiques dans Tl_3VS_4

(x 4)	Tl-Tl	3,752 (2) Å ([a])
(x 4)	Tl-S	3,748 (2) Å
(x 4)	Tl-S	3,062 (2) Å
(x 4)	Tl-V	3,752 (2) Å
(x 4)	V-S	2,169 (3) Å
(x 3)	S-S	3,543 (5) Å
(x 4)	S-S	4,143 (5) Å

([a]) Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèse.

permis d'obtenir un facteur de confiance R = 0,049. Nous avons employé les facteurs de diffusion atomique pour le thallium, le vanadium et le soufre de McMaster et coll. ([5]) et les paramètres de Cromer pour les corrections de dispersion anormale ([6]).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont donnés au tableau I, les distances interatomiques au tableau II.

La structure de Tl_3VS_4 peut être décrite comme un réseau tridimensionnel constitué de tétraèdres réguliers VS_4 isolés et d'atomes de thallium (*fig.*).

Pour les atomes de vanadium nous retrouvons l'environnement tétraédrique régulier généralement rencontré dans les vanadates [(7), (8)]. Dans un même tétraèdre VS_4 les atomes de soufre sont à 3,543 (5) Å l'un de l'autre. La distance entre deux atomes de soufre appartenant à deux tétraèdres voisins est 4,143 (5) Å. Cette valeur, plus grande que celle généralement rencontrée pour deux atomes de soufre liés dans les sulfures, implique bien des tétraèdres isolés.

La cohésion entre les divers tétraèdres VS_4 est assurée par les atomes de thallium. Chacun de ceux-ci est entouré par six groupements VS_4 situés aux sommets d'un octaèdre aplati. Deux distances axiales Tl-S sont très courtes (3,062 (2) Å) (tableau II). En revanche les quatre distances équatoriales (3,748 (2) Å) sont supérieures à 3,34 Å, valeur représentant la somme des rayons ioniques de Tl^+ et de S^{2-} (9). Chaque atome de soufre comporte trois proches voisins thallium.

Cette étude confirme donc en la précisant la structure proposée par Crevecœur.

(*) Séance du 29 mai 1978.

(1) C. Crevecœur, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 757.
(2) M. Vlasse et L. Fournes, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1527.
(3) L. Fournes, M. Vlasse et M. Saux, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 1.
(4) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, O.R.F.L.S., A Fortran Crystallographic Least-Squares Program, ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tenessee, 1962.
(5) W. H. McMaster, N. Kerr del Grande, J. H. Mallet et J. H. Hubel, *Nat. Bur. Stand. Compilation of X-Ray Cross Sections*, U.C.R.L. 50174, Sec. II, Rev. 1, 1969.
(6) D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, B 18, 1965, p. 17.
(7) M. Ganne, Y. Piffard et M. Tournoux, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 3539.
(8) L. Pauling et R. Hultgren, *Z. Krist.*, 84, 1933, p. 204.
(9) R. D. Shannon et C. T. Prewit, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Ajustement des raies de diffraction X par une loi de Gram-Charlier et détermination de leur élargissement. Application à l'essai de traction.* Note (*) de **André-Bernard Vannes** et **Maurice Théolier,** présentée par M. Paul Bastien.

Nous proposons de suivre l'élargissement des raies de diffraction X à l'aide de fonctions de Gram-Charlier faisant intervenir les quatre premiers moments. Nous appliquons la méthode à l'essai de traction interrompu et montrons une analogie avec les courbes de durcissement parabolique pour un acier XC 10 en admettant que les élargissements sont dus aux déformations élastiques des cristaux.

With the help of a Gram-Charlier distribution, a study of X-ray line broadening from cold-drawn metals is proposed. In it, it is supposed that the broadening is due to an elastic distortion of grain. This method is applied to a low carbon steel on an interrupted tension test and this shows a correlation between the broadening and the work hardening.

Dans l'espace s défini par

$$s=\frac{\sin\theta-\sin\theta_0}{\lambda},$$

tel que : θ est l'espace angulaire, θ_0 la référence angulaire correspondant à la valeur moyenne et λ la longueur d'onde supposée monochromatique, le profil $i(s)$ d'une raie $\{hkl\}$ d'un métal cubique centré modérément écroui, obtenue avec un diffractomètre à compteur équipé d'un monochromateur, est égal au produit de convolution [(1), (2), (3)] :

— d'un profil $i(s)_L$ dû à la déformation élastique du réseau résultant des accomodations nécessaires à la continuité du métal d'un grain à un autre et, éventuellement, dû à la formation de domaines cohérents — cellules d'écrouissage — résultant de la déformation plastique;

— d'un profil étalon $i_0(s)$ intégrant les facteurs liés à l'appareillage, à la taille initiale des cristallites, aux impuretés...

Soit

$$i(s)=i(s)_L \star i_0(s).$$

Les transformées de Fourier TF permettent d'obtenir le profil $i(s)_L$ par la relation

$$\mathrm{TF}\ (i(s)_L)=\frac{\mathrm{TF}\, i(s)}{\mathrm{TF}\, i_0(s)}.$$

Nous proposons de décrire le profil étalon et le profil obtenu après écrouissage par une fonction de distribution dite de Gram-Charlier, dérivée des polynômes de l'Hermite-Tchebycheff (4), qui s'écrit :

$$f(x)=\left(1+\frac{G_1}{6}(x^3-3x)+\frac{G_2}{24}(x^4-6x^2+3)\right)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-x^2/2},$$

avec x, variable centrée réduite; G_1 et G_2, coefficients de Fischer respectivement d'asymétrie et d'aplatissement.

La figure 1 montre la qualité de l'ajustement aussi bien pour l'étalon que pour le matériau écroui en prenant les paramètres expérimentaux comme paramètres caractéristiques de la fonction.

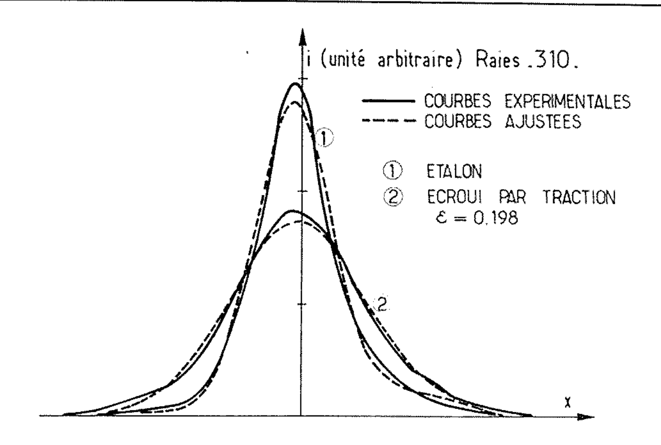


Fig. 1. — Profils de raies { 310 } expérimentaux et ajustés.

Le calcul des transformées de Fourier implique, pour être valide, de passer en variable centrée; si nous admettons que les courbes ont la même moyenne, c'est-à-dire que nous considérons que les *contraintes résiduelles sont négligeables*, nous aboutissons à la relation

$$i(S)_L = \frac{1}{2\pi}\,\frac{\sigma_p}{\sigma_e}\,e^{x^2/i}\left(\frac{1+(G_{2_p}/2)}{1+(G_{2_e}/2)} - J\,\omega^{3/2}(x-\omega^4 x^3) + H\,\omega^2(3-6\,\omega^2 x^2+\omega^4 x^4)\right),$$

avec p et e indices définissant respectivement le matériau écroui et l'étalon :

$$\omega = \sigma_p^2 - \sigma_e^2,$$

$$J = \frac{1}{[1+(1/2)\,G_{2_e}]^2}\left(\left(1+\frac{1}{2}G_{2_e}\right)\frac{G_{1_p}\sigma_p^3}{3} + \left(1+\frac{1}{2}G_{2_p}\right)\frac{G_{1_e}\sigma_e^3}{3}\right),$$

$$H = \frac{1}{[1+(1/2)\,G_{2_e}]^2}\left(\left(1+\frac{1}{2}G_{2_e}\right)\frac{G_{2_p}\sigma_p}{24} + \left(1+\frac{1}{2}G_{2_p}\right)\frac{G_{2_e}\sigma_e}{24}\right).$$

Comme Bertaut [1], nous convenons de caractériser l'élargissement de la raie par la largeur intégrale L :

$$L = \frac{\sum_{-\infty}^{+\infty} i(s)_L\,\Delta s}{i(s)_L\ \max}.$$

Sur des barreaux en acier XC 10 recuit sous vide, nous avons réalisé des essais de traction interrompus et avons obtenu les valeurs de L, en fonction de la déformation rationnelle ε, rapportées sur la figure 2. Sur cette figure, nous avons porté, de plus, la courbe de traction en coordonnées rationnelles *au-delà du palier de Piobert-Luders*. Dans l'hypothèse de la loi d'Hollomon, la contrainte σ est égale à $A\,.\,\varepsilon^n$ (A et n sont des constantes).

Nous observons une bonne corrélation entre les deux phénomènes; nous distinguons deux domaines séparés par une transition :

$\varepsilon < 0{,}089$:

$$\sigma = 916\ \varepsilon^{0{,}33}\ (\text{MP}\,a), \qquad L = 0{,}011\,7\ \varepsilon^{0{,}875}\ (\text{microdéformations});$$

$\varepsilon > 0{,}111$:

$$\sigma = 714\ \varepsilon^{0{,}22}, \qquad L = 0{,}036\,3\ \varepsilon^{0{,}422};$$

$0{,}089 < \varepsilon < 0{,}111$:

$$\sigma = 714\ \varepsilon^{0{,}22}, \qquad L = 0{,}001\,42.$$

Dans l'hypothèse où l'élargissement des raies est essentiellement dû aux accomodations élastiques entre grains, on observe une dépendance de celles-ci par rapport aux mécanismes de déformation plastique; ceux-ci sont, en effet, mis en évidence par les coefficients d'écrouissage *n*. Les valeurs de *n* que nous obtenons sont voisines de celles rapportées par

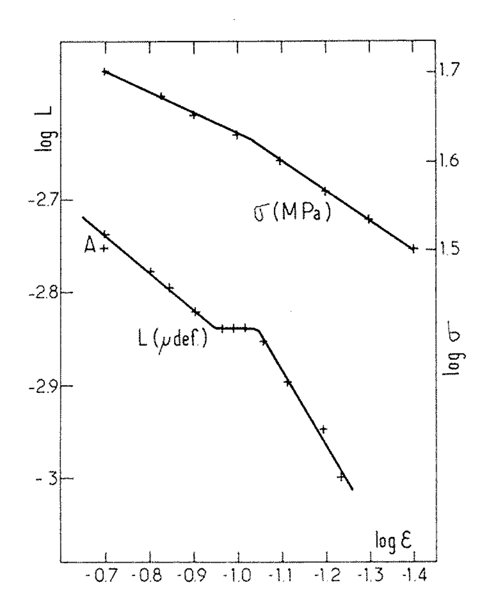


Fig. 2. — Courbes de traction et d'élargissement de raies en fonction de la déformation rationnelle plastique ε.

Morison ([5]); la diminution de *n* dans le deuxième domaine peut être rattachée à l'apparition de glissements multiples et à la participation des joints de grains à la déformation. Ceci peut expliquer, d'une part, le palier et, d'autre part, l'accroissement sensiblement plus faible du niveau des déformations élastiques en fonction de l'écrouissage, les différences de déformations entre grains s'atténuant en valeur relative du fait des accomodations plastiques multiples.

On notera que le point A de la figure 2 correspond à un déréglage volontaire du monochromateur — apparition d'un résidu sensible de K α_2 — identique pour l'étalon et le métal écroui. Le résultat n'est pas très différent de la valeur exacte, ce qui montre la stabilité de la méthode.

Messieurs Herbin et Lormand nous ont aidés de leurs conseils éclairés.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(1) E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 14.

(2) M. TOURNARIE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2161.

(3) A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956.

(4) M. G. KENDALL et A. STUART, *The Advanced Theory of Statistics*, 1, *Distribution Theory*, 3e éd., Ch. Greffin Co., London, 1969.

(5) W. B. MORISON, *Metal. Trans.*, 2, 1971, p. 331.

I.N.S.A., Laboratoire de Métallurgie et de Traitements thermiques, 303,
20, *avenue Albert-Einstein*, 69621 *Villeurbanne Cedex*.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude du spectre vibrationnel du dioxopentafluorouranate (VI) de sodium.* Note (*) de **Mohamed Knidiri** et **Larbi Benarafa,** présentée par M. Fernand Gallais.

Le spectre vibrationnel du composé $Na_3UO_2F_5$ a été réalisé dans la région spectrale comprise entre 1 100 et 170 cm^{-1}. Son étude a montré que la structure de ce composé comporte, tout comme celle des autres composés de la série $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4), l'ion mononucléaire $UO_2F_5^{3-}$ dans sa configuration de dipyramide pentagonale. Le calcul des constantes de force de cet ion montre qu'il présente dans le composé de sodium des forces de cohésion plus importantes que dans les autres composés de la série des alcalins.

Vibrational spectra of the compound $Na_3UO_2F_5$ *were recorded in the region* 1,100-170 cm^{-1}. *Its study has showed that the structure of this compound contains as do the other compounds of the series* $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) *the mononuclear ion* $UO_2F_5^{3-}$ *with the pentagonal dipyramid configuration. Calculation of the force constants of this ion showed that it has in the compound* $Na_3UO_2F_5$ *more important cohesive forces than in the other homologous alkali compounds.*

Le dioxopentafluorouranate (VI) de sodium a été préparé en laissant évaporer à la température ambiante un mélange de deux solutions de fluorure d'uranyle et de fluorure de sodium de concentrations respectives en poids 7 et 4 % et dont le rapport molaire est $NaF/UO_2F_2 = 5/1$. L'analyse chimique et l'absorption atomique nous ont permis d'affirmer que les cristaux verdâtres ainsi obtenus répondent à la formule $Na_3UO_2F_5$. L'uranium a été dosé sous forme de U_3O_8 et le sodium par absorption atomique (tableau I).

TABLEAU I

Nombre d'atomes pour 100 g *de sel*

	Théorique	Expérimental
Sodium........................	0,69	0,70
Uranium.......................	0,25	0,23

Bien que les spectres vibrationnels des composés $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4), aient fait l'objet de plusieurs études antérieures [(1)-(12)], celui du composé $Na_3UO_2F_5$ n'a, à notre connaissance, jamais été étudié à l'exception de la bande de vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle qui a été déterminée par mesure de luminescence (13). Dans ce qui suit, nous allons essayer d'étudier le spectre vibrationnel de ce composé en considérant que, dans celui-ci, l'ion $UO_2F_5^{3-}$ se présente avec la même structure que dans les composés mononucléaires analogues $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) [(14)-(17)]. Nous vérifierons ensuite la validité de cette hypothèse de structure en confrontant les résultats expérimentaux obtenus avec les prévisions théoriques faites à partir de la symétrie D_{5h} de l'ion.

SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE. — On observe sur le spectre d'absorption infrarouge du composé $Na_3UO_2F_5$ à l'état de poudre un doublet à 885, 875 cm^{-1} attribuable sans risque d'erreur à la vibration de valence antisymétrique $\nu_3 (A_2'')$ du groupement UO_2^{2+}. De même le quadruplet et le triplet situés à 425, 405, 395, 378 cm^{-1} et à 310, 300, 290 cm^{-1} sont respectivement attribuables à la vibration de valence $\nu_{U-F}[\nu_5 (E_1')]$ et à la vibration de déformation $\delta_{UO_2}[\nu_6 (E_1')]$ de l'ion UO_2^{2+}. Le quadruplet observé à 265, 253, 247, 235 cm^{-1} est attribuable à la fréquence de déformation dans le plan équatorial $\delta_{FUF}[\nu_7 (E_1')]$. La bande

observée à 205 cm^{-1} est attribuable à la fréquence de déformation hors du plan $\delta_{OUF}[\nu_4(A_2'')]$. Il apparaît une bande très faible à 820 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration de valence symétrique du groupement UO_2^{2+}. Cette bande est en principe interdite en absorption infrarouge. Son apparition sur le spectre infrarouge signifie que les règles de sélection relatives à l'activité des fréquences de vibration en absorption infrarouge et en diffusion Raman pour un édifice de symétrie D_{5h} ne sont plus respectées.

Il faut noter que, à l'exception de la fréquence de déformation $\delta_{OUF}(A_2'')$ qui apparaît très faible et large, toutes les bandes fondamentales d'absorption infrarouge éclatent en deux, trois ou quatre composantes. Ce phénomène devrait résulter simultanément de l'effet dynamique ($\Delta\nu$ de l'ordre de 10 cm^{-1}) et de l'effet statique ($\Delta\nu$ moyen de l'ordre de 25 cm^{-1}).

TABLEAU II

Spectre infrarouge	Spectre Raman	Attribution
885 tF		ν_{U-O}^{as} $[\nu_3(A_2'')]$
875 tF		
820 f	820 tF	ν_{U-O}^{s} $[\nu_1(A_1')]$
750 tf		$\nu_2(A_1') + \nu_6(E_1')$
	453 tf	ν_{U-F} $[\nu_2(A_1')]$
425 ép		ν_{U-F} $[\nu_5(E_1')]$
405 F		
395 F		
378 ép		
	404 tf	ν_{U-F} $[\nu_8(E_2')]$
	380 tf	
	355 tf	
355 ép		Combinaison
	315 ép	δ_{OUF} $[\nu_{10}(E_1'')]$
	305 f	
	295 f	
	275 m	
310 ép		δ_{UO_2} $[\nu_6(E_1')]$
300 m		
290 m		
265 m		δ_{FUF} $[\nu_7(E_1')]$
253 m		
247 ép		
235 ép		
	240 F	δ_{FUF} $[\nu_9(E_2')]$
	232 F	
	222 f	
	200 f	
205 f		δ_{OUF} $[\nu_4(A_2'')]$
175 f		Vibration de réseau

t, très; F, forte; m, moyenne; f, faible; ép, épaulement.

SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN. — Le spectre de diffusion Raman du composé $Na_3UO_2F_5$ a été enregistré dans le domaine de nombres d'onde compris entre 130 et 1 100 cm^{-1}, les vibrations fondamentales de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ se trouvant dans ce domaine. La comparaison

des différents spectres de diffusion Raman des composés $M_3UO_2F_5$ (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4) permet d'attribuer les fréquences de vibration du composé de sodium. La fréquence de vibration de valence symétrique $\nu^s_{UO_2}[\nu_1 (A'_1)]$ du groupement UO_2^{2+} apparaît à 820 cm^{-1}. Nous n'avons pas observé de dédoublement de cette bande contrairement à la bande de valence antisymétrique $\nu^{as}_{UO_2}(A''_2)$ observée sur le spectre d'absorption infrarouge. Cela pourrait s'expliquer si l'on suppose que pour les vibrations totalement symétriques des ions uranyle, le couplage dynamique est très faible entre deux groupements uranyle. La fréquence observée sous la forme d'une bande d'intensité moyenne à 275 cm^{-1} et accompagnée de 2 bandes faibles à 305 et 295 cm^{-1} et d'un épaulement à 315 cm^{-1} est attribuable à la vibration doublement dégénérée $\delta_{OUF}[\nu_{10} (E''_1)]$. Les autres bandes sont malheureusement trop faibles pour être toutes relevées avec précision. Aussi nous n'en donnons que les valeurs approximatives avec leur attribution (tableau II).

DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE ET DES LONGUEURS DES LIAISONS U – O ET U – F. — Les résultats du calcul par la méthode de Wilson pour la série des composés $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) [12] montrent que les constantes de force des liaisons U – O et U – F (tableau III) décroissent linéairement en fonction des fréquences correspondantes du composé de potassium au composé de césium (le composé d'ammonium mis à part). Cela nous a permis de déterminer par extrapolation les constantes de force de ces deux liaisons dans le composé de sodium.

TABLEAU III

	$Na_3UO_2F_5$	$K_3UO_2F_5$	$Rb_3UO_2F_5$	$Cs_3UO_2F_5$	$(NH_4)_3UO_2F_5$
ν^{as}_{U-O} (cm^{-1})	880 (*)	870	860	850	880
ν_{U-F} (cm^{-1})	400 (*)	380	370	360	350
f_{U-O} (mdyn/Å)	6,37 (*)	6,18	6,06	5,89	6,37
f_{U-F} (mdyn/Å)	1,53 (*)	1,43	1,39	1,33	1,29
r_{U-O} (Å)	1,77 (*)	1,78 (*)	1,79 (*)	1,80 (*)	1,77 (*)
r_{U-F} (Å)	2,24 (*)	2,26 (*)	2,26 (*)	2,27 (*)	2,28 (*)

(*) Nos résultats. Les autres valeurs résultent de travaux antérieurs [(9)-(12)].

L'examen du tableau III montre que les liaisons U – O et U – F seraient plus fortes dans le composé $Na_3UO_2F_5$ que dans les composés $K_3UO_2F_5$, $Rb_3UO_2F_5$ et $Cs_3UO_2F_5$. Dans la série des composés $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs), l'ion $UO_2F_5^{3-}$ est entouré de façon quasi sphérique par les cations M^+ [(14), (16), (17)]. Nous pensons qu'il en serait de même pour le composé de sodium compte tenu de ses fréquences de vibration observées.

Le champ électrostatique créé par les cations M^+ autour de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ aura un effet attractif sur la densité électronique des atomes d'oxygène. Ce déplacement de charge vers l'extérieur de la sphère de coordination de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ diminuera l'effet de répulsion des électrons des orbitales de l'atome d'uranium avec la charge fortement négative des atomes d'oxygène et les électrons non engagés des ligands F, ce qui se traduit par un renforcement apparent des liaisons U – O et U – F. Comme le cation Na^+ a un effet polarisant plus important que celui des cations K^+, Rb^+ et Cs^+, les fréquences de valence U – O et U – F, donc les constantes de force f U – O et f U – F de l'ion uranyle, vont être plus grandes pour le composé de sodium que pour les composés de potassium, de rubidium et de césium. Ce résultat permet de penser que l'ion $UO_2F_5^{3-}$ présente des forces de cohésion plus importantes dans le composé $Na_3UO_2F_5$ que dans les autres composés de la série $M_3UO_2F_5$. Sur le tableau III

nous avons porté aussi les longueurs des liaisons U – O et U – F calculées en utilisant des relations semi-empiriques [(7), (18), (19)] de type $r = af^c + b$ qui découlent de la relation de Badger [(20), (21)]. On note que les longueurs calculées des liaisons U – O et U – F de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ dans les composés $M_3UO_2F_5$ sont pratiquement constantes, ce qui entraîne que les dimensions de l'ion ne changent pas en passant du composé de sodium aux autres composés de la série $M_3UO_2F_5$.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(1) Yu. Ya. Kharitonov et Yu. A. Buslaev, *Optika i Spektroskopija*, 14, 1963, p. 586.
(2) Yu. Ya Kharitonov, N. A. Knyazeva et Yu. A. Buslaev, *Zh. Neorg. Khim*, 14, 1969, p. 1034.
(3) C. C. Bukalov, V. M. Vdovenko, I. N. Kadygin et D. N. Suglobov, *Zh. Priklad. Spektros.*, 12, 1970, p. 341.
(4) V. M. Vdovenko et I. N. Ladygin et D. N. Suglobov, *Zh. Neorg. Khim.*, 15, 1970, p. 265.
(5) V. I. Sergienko et R. L. Davidovich, *Spectroscopy Letters*, 3, 1970, p. 27.
(6) V. I. Sergienko et R. L. Davidovich, V. I. Kostin et R. A. Matstutan, *Spectroscopy Letters*, 4, 1971, p. 19.
(7) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 40.
(8) K. Ohwada, T. Soga et M. I. Wasaki, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 933.
(9) H. Brusset, Nguyen Quy Dao, M. Knidiri et M. Jouan, *Spectroscopy Letters*, 7, 1974, p. 277.
(10) Nguyen Quy Dao et M. Knidiri, *Spectrochim. Acta*, 31 A, 1975, p. 1829.
(11) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et M. Knidiri, *Spectrochim. Acta.*, 31 A, 1975, p. 1819.
(12) Nguyen Quy Dao et M. Knidiri, *Spectrochim. Acta.*, 32 A, 1976, p. 1113.
(13) V. I. Sergienko et R. L. Davinovich, *Spectroscopy Letters*, 3, 1970, p. 27.
(14) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 792.
(15) Nguyen Quy Dao, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3542.
(16) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et A. Rubinstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 84, 1972, p. 1575.
(17) H. Brusset et Nguyen Quy Dao, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 1365.
(18) L. H. Jones, *Spectrochim. Acta.*, 10, 1958, p. 395.
(19) V. M. Vdovenko, L. G. Mashirov et D. N. Suglobov, *Dokl. An. S.S.S.R.*, 167, 1966, p. 1299.
(20) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 128.
(21) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 710.

Laboratoire de Spectroscopie infrarouge, Département de Chimie, Faculté des Sciences, avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Préparation d'oxoalcoxo méso-tétraphényl porphinato molybdène* (V). Note (*) de **Henry Ledon,** transmise par M. Jean Tirouflet.

Par chromatographie de l'oxochloro méso-tétraphényl porphinato molybdène (V) : O = Mo (TPP) Cl en présence d'alcools on obtient facilement les complexes oxoalcoxo O = Mo (TPP) OR correspondants. La nature du dérivé oxohydrogèneperoxo O = Mo (TPP) OOH décrit dans la littérature est discutée.

Chromatography of oxochloromolybdenum (V) *meso-tetraphenylporphyrin* O = Mo (TPP) Cl *in the presence of an alcohol easily affords the related oxoalkoxo complex* O = Mo (TPP) OR. *The nature of the compound described in the literature as an oxohydroperoxo* O = Mo (TPP) OOH *is discussed.*

L'étude de complexes dioxygénés de métalloporphyrines suscite un très grand intérêt dans la mesure où ces composés peuvent être considérés comme des modèles d'hémoprotéines qui activent l'oxygène moléculaire dans certains systèmes biologiques. Tous les complexes de métalloporphyrines possédant le coordinat dioxygène peuvent être invariablement classés selon le formalisme : complexe superoxyde [dans le cas du fer ([1]), du cobalt ([2]), du chrome ([3]) ou du ruthenium ([4])] ou complexe peroxyde [dans le cas du manganèse ([5]), du titane ([6]) ou du molybdène ([7])]. Dans le cadre d'une étude sur les propriétés des porphyrines du molybdène, menée au laboratoire, nous avons été conduit à réexaminer la préparation du complexe oxohydrogèneperoxo méso-tétraphényl porphinato molybdène (V) : O = Mo (TPP) OOH **1** décrit par Fleischer ([8]). Ce dernier serait en effet le premier exemple de complexe hydroperoxyde de métalloporphyrine; une telle espèce a été proposée comme intermédiaire actif dans des réactions biologiques d'oxydation ([9]).

Par chromatographie du complexe oxochloro O = Mo (TPP) Cl **2** ([10]) sur une colonne d'alumine (neutre, activité III, éluant CH_2Cl_2), nous avons obtenu un produit dont le spectre infrarouge correspond à celui décrit pour le complexe oxohydrogèneperoxo **1**. Cependant la figure montre qu'il s'agit plus vraisemblablement d'un mélange du dimère μ oxo [O = Mo (TPP)]$_2$O **3** et du complexe oxoéthanolato O = Mo (TPP) OCH_2CH_3 **4** *b*. La présence de traces d'éthanol dans le solvant utilisé peut expliquer la formation de ce dernier ([11]).

Nous avons préparé le complexe μ oxo **3** selon la méthode décrite par Buchler ([12]) et vérifié qu'il était également obtenu par chromatographie de **2** sur une colonne d'alumine, dans les mêmes conditions que précédemment, mais en utilisant comme éluant du chlorure de méthylène rigoureusement exempt d'éthanol (Rdt 90 %). Le complexe oxoéthanolato **4** *b*

TABLEAU I

Spectres infrarouges comparés des complexes 3, 1 *et* 4 *b*

3	–	–	900 (f)	648 (TF)	615 (TF)	–	([a])
1	1 146 (ep)	1 132 (F)	900 (TF)	648 (TF)	615 (TF)	564 (F)	([b])
1	1 141 (ep)	1 127 (F)	897 (TF)	648 (TF)	615 (TF)	564 (F)	([a])
4 *b*	1 141 (ep)	1 127 (F)	897 (TF)	–	–	–	([a])

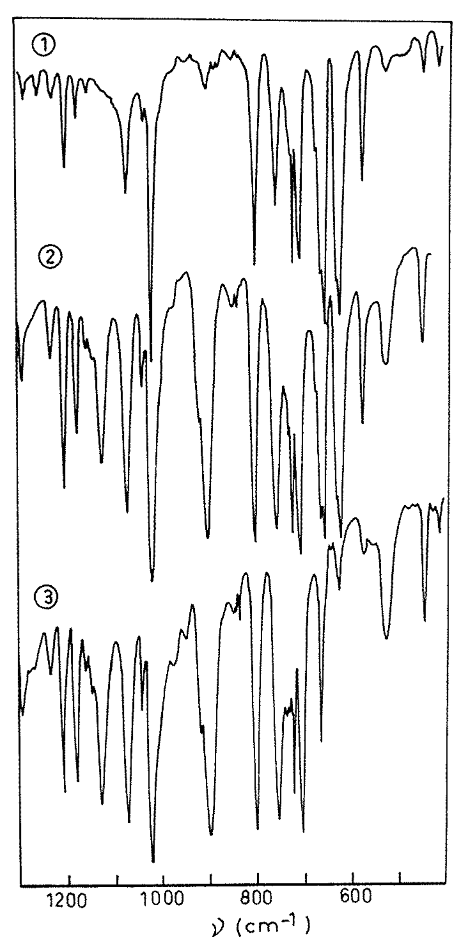
([a]) Ce travail.

([b]) Référence ([8]).

Spectres enregistrés en pastille de KBr. Les absorptions sont exprimées en cm^{-1}; ep; épaulement; TF, très forte; F, forte; f, faible.

a été décrit par Murakami ([13]), mais son spectre infrarouge n'a pas été rapporté. Nous l'avons préparé par chromatographie de **2** sur une colonne de silice (éluant : CH_2Cl_2/CH_3CH_2OH : 80/20) avec un rendement de 89 %.

Le tableau I regroupe les bandes caractéristiques des spectres infrarouges représentés sur la figure.



Spectres infrarouges (pastille de KBr) des complexes :
(1) $[O=Mo(TPP)]_2O$ 3; (2) O=Mo (TPP) OOH 1; (3) $O=Mo(TPP)OCH_2CH_3$ 4 *b*.

La bande à 1 132 cm^{-1} avait été attribuée par Fleischer à une vibration O-O ([8]). Plus vraisemblablement nous l'assignons à la vibration ν_{C-O} du complexe **4** *b*. Afin de nous assurer de cette interprétation nous avons préparé les complexes oxométhanolato $O=Mo(TPP)OCH_3$ **4** *a* (Rdt 90 %), oxoisopropanolato $O=Mo(TPP)OCH(CH_3)_2$ **4** *c* (Rdt 33 %), et oxoterbutanolato $O=Mo(TPP)OC(CH_3)_3$ **4** *d* (Rdt 68 %) selon le même protocole que **4** *b*.

Le tableau II rassemble les données de spectroscopie infrarouge caractéristiques de ces complexes.

TABLEAU II

Spectres infrarouges des complexes **4** *a*, **4** *c et* **4** *d*.

	ν_{C-O}	$\nu_{Mo=O}$	ν_{Mo-O}
4 *a*..........	1 116	905	475
4 *c*..........	1 142 ou 1 158 ([a])	901	–
4 *d*..........	1 198	900	–

([a]) il n'est pas possible d'attribuer avec certitude la vibration ν_{C-O}.
Spectres enregistrées en pastille de KBr. Les absorptions sont exprimées en cm^{-1}.

Les résultats du tableau II confirment donc notre hypothèse quant à la nature de la vibration observée à 1 127 cm^{-1} dans le complexe **4** *b*.

En conclusion, nous pensons que le complexe décrit par Fleischer comme oxohydrogèneperoxo O=Mo (TPP) OOH est un mélange du complexe μ oxo $[O=Mo(TPP)]_2O$ **3** et du complexe oxoéthanolato O=Mo (TPP) OCH_2CH_3 **4** *b*.

Le Centre national de la Recherche scientifique nous a apporté son soutien financier; nous avons eu avec le Dr. I. Tkatchenko de fructueuses discussions.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) J. P. COLLMAN, *Acc. Chem. Res.*, 10, 1977, p. 265 et références citées.
(2) F. BASOLO, B. M. HOFFMAN et J. A. IBERS, *Acc. Chem. Res.*, 8, 1975, p. 384 et références citées.
(3) S. K. CHEUNG, C. J. GRIMES, J. WONG et C. A. REED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 5028.
(4) N. FARRELL, D. H. DOLPHIN et B. R. JAMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 324.
(5) B. M. HOFFMAN, C. J. WESCHLER et F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 5473.
(6) R. GUILARD, M. FONTESSE, P. FOURNARI, C. LECOMTE et J. PROTAS, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, p. 161.
(7) B. CHEVRIER, T. DIEBOLD et R. WEISS, *Inorg. Chim. Acta*, 19, 1976, p. L57.
(8) E. B. FLEISCHER et T. S. SRIVASTAVA, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 1971, p. 151.
(9) G. A. HAMILTON, *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*, O. HAYAISHI, éd., Academic Press, New York 1974, chap. 10, p. 405.
(10) H. LEDON et B. F. MENTZEN (à paraître).
(11) Le Dr. J. C. Marchon nous a signalé la présence de traces d'éthanol dans le chlorure de méthylène commercial.
(12) J. W. BUCHLER, L. PUPPE, K. ROHBOCK et H. H. SCHNEEHAGE, *Chem. Ber.*, 106, 1973, p. 2710.
(13) Y. MATSUDA, F. KUBOTA et Y. MURAKAMI, *Chem. Lett.*, 1977, p. 1281.

Institut de Recherches sur la Catalyse (C.N.R.S.),
79, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux alcaloïdes extraits des graines de* Aspidosperma album *(Vahl) R. Bent. (Apocynacées)*. Note (*) de **Miguel Urrea, Alain Ahond, Henri Jacquemin** (1), **Siew-Kwong Kan** (2), **Christiane Poupat, Pierre Potier** et **Maurice-Marie Janot,** membre de l'Académie.

Vingt-cinq alcaloïdes ont été séparés des graines de *Aspidosperma album*, quatorze d'entre eux ont été identifiés à des composés connus; des onze nouveaux, trois ont pu être caractérisés : (+) sitsirikine, (+) épi-16 sitsirikine et (−) alalakine.

From the seeds of Aspidosperma album *twenty five alkaloids have been isolated, fourteen being identified as known compounds, while three new ones have been characterized as: (+) sitsirikine, (+) epi-16 sitsirikine and (−) alalakine.*

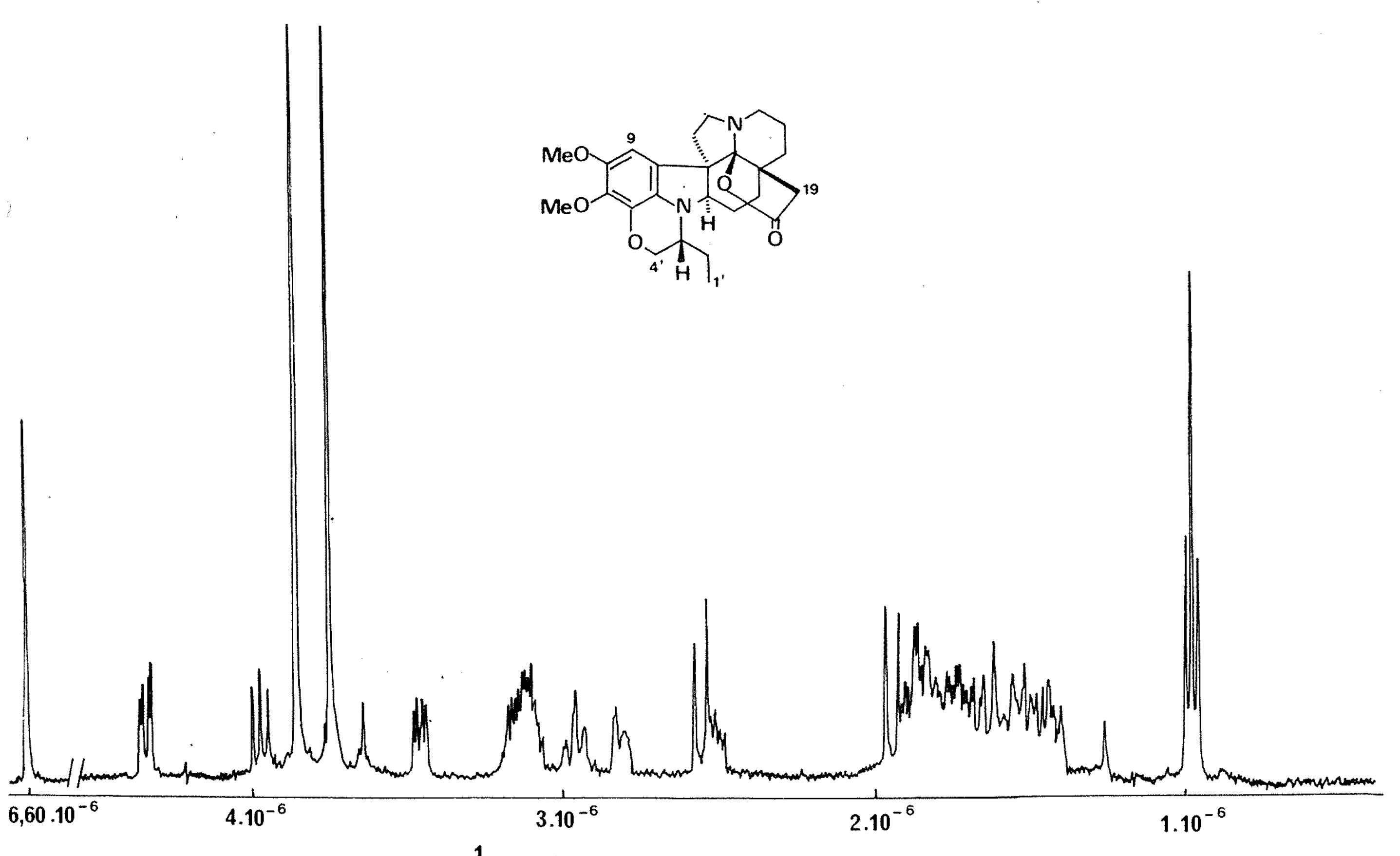
Si de nombreuses espèces du genre *Aspidosperma* (3) ont déjà été étudiées, peu l'ont été pour leurs fruits (4). Or, il a été fréquemment observé que les graines d'Apocynacées étaient plus riches en alcaloïdes que les autres parties de la même plante tout en renfermant un nombre moindre de composés. Ainsi, les graines de *A. fendleri* (4 a) renferment quatre alcaloïdes parmi lesquels la (+) fendlérine **1** *a* est majoritaire tandis que dans celles de *A. exalatum* (4 b) on en compte huit, le plus abondant étant la (+) O-déméthylpalosine **2** *a*. Si le ou les alcaloïdes majoritaires ont un intérêt pharmacologique ou constituent un intermédiaire de synthèse, les graines deviennent une matière première de choix.

Aspidosperma album (alalaka, en langue Wayapi) a fait l'objet de peu de travaux : seules les écorces de tiges ont été étudiées (5). Dix alcaloïdes en ont été séparés. Contre toute attente, des graines, récoltées en Guyane française (6) (Trois Sauts, Haut-Oyapock), nous avons isolé vingt-cinq alcaloïdes, le péricarpe des fruits n'en contenant pas. L'extraction a été faite, après dégraissage, selon un procédé déjà décrit (7), en continu, par l'éther d'abord (rendement : 37,5 g/kg), puis par le chloroforme (rendement : 1,5 g/kg). Les différents alcaloïdes ont été isolés et purifiés par chromatographies successives sur colonnes et sur couche épaisse de gel de silice. Quatorze alcaloïdes ont été identifiés à des composés connus grâce à leurs constantes physiques et leurs données spectrales, voire par comparaison directe avec des échantillons de référence (8) : déjà séparés des écorces de tiges de *Aspidosperma album* (5) : (−) québrachamine **4,** (+) aspidolimidine **1** *c*, (+) fendlérine **1** *a*, isolés d'autres espèces d'*Aspidosperma* (3) : (+) aspidospermidine **2** *b*, (+) limaspermine **2** *c*, (+) méthoxy-11 limaspermine **2** *d*, (−) déméthoxy-12 aspidospermine **2** *e*, (+) oxo-18 O-méthyl aspidoalbine **3** *a* et nouveaux dans le genre *Aspidosperma* (3) : (+) vincadifformine **5,** (+) condylocarpine **6** *a*, (+) tubotaïwine **6** *c*, (±) vincamine **7,** (±) andranginine **8** et (−) isositsirikine **9** *a*. Vincadifformine et fendlérine représentent respectivement 13,3 g et 7,9 g/kg, les douze autres, ensemble, 1,1 g/kg. Les résultats obtenus en RMN du carbone pour certains d'entre eux, seront donnés plus loin.

Onze alcaloïdes n'ont pu être identifiés à des composés déjà décrits : purifiés, ils représentent environ 0,1 g/kg. Ces faibles quantités ont empêché l'élucidation de la structure de huit d'entre eux.

Les trois autres, deux de type corynane, la (+) sitsirikine et un de ses épimères, et un de type aspidospermane, sont isolés pour la première fois.

Des deux premiers (colorés en vert clair par le C.A.S. (9) en anglais Ceric Ammonium Sulfate), le plus polaire est la (+) sitsirikine **9** *b* : la (−) sitsirikine a probablement été isolée par G. Spiteller (10) et décrite, mélangée à la (−) dihydro-18, 19 sitsirikine, par



Spectre de R.M.N. ^{1}H de l'alalakine enregistré à 400 MHz. I.E.F. (Orsay)

J.-P. Kutney ([11]). Le composé isolé de *A. alba*, pur, F 218-20° ($CHCl_3$) a un pouvoir rotatoire positif $[\alpha]_D + 23°$ (MeOH). La réduction par le borohydrure de sodium de la (−) déméthyl-corynanthéine ([12]) donne un produit identique au composé isolé de la plante au pouvoir rotatoire près.

Le deuxième alcaloïde, amorphe, $[\alpha]_D + 218°$ (MeOH), présente un spectre ultraviolet de type indolique et un spectre infrarouge de composé à jonction C-D transquinolizidine (bandes de Bohlmann, 2 920, 2 850, 2 820 et 2 760 cm^{-1} ; $CHCl_3$) où l'on remarque également

1a R = H R$_1$ = Et
1b R = Me R$_1$ = Et
1c R = H R$_1$ = Me

4

8

5

9a R + R' = éthylidène (19,18)
9b R = H R' = vinylidène (19,18)

2a R = COEt R$_1$ = OH R$_2$ = H R$_3$ = Me
2b R = R$_1$ = R$_2$ = H R$_3$ = Me
2c R = COEt R$_1$ = OH R$_2$ = H R$_3$ = CH$_2$OH
2d R = CO Et R$_1$ = OH R$_2$ = OMe R$_3$ = CH$_2$OH
2e R = COMe R$_1$ = R$_2$ = H R$_3$ = Me

6a R + R' = éthylidène
6b 6a dihydro-2,16
6c R' = H R = Et

10

3a R = Me R$_1$ = R$_2$ = OMe
3b R = R$_1$ = R$_2$ = H

7

11

la présence d'un hydroxyle et d'une fonction carbonyle d'ester (1 725 cm^{-1}; 1 710 cm^{-1} pour la (+) sitsirikine). Le spectre de masse ([13]) montre les mêmes fragmentations que la (+) sitsirikine. Le spectre de RMN (acétone-D_6; 90 MHz) : 10, 17.10^{-6} (s épais) *H*-N; $7{,}39.10^{-6}$ et $7{,}02.10^{-6}$ (2 m) 4 *H* aromatiques; $5{,}72.10^{-6}$ (ddd, J = 16,9 et 8 Hz) *H*-C-19; $5{,}24.10^{-6}$ (dd, J = 16 et 3 Hz) *H* trans-C-18; $5{,}18.10^{-6}$ (dd, J = 9 et 3 Hz) *H cis*-C-18; $3{,}69.10^{-6}$ (s) H_3O-CO est également proche de celui de la (+) sitsirikine; dans le spectre de celle-ci, le méthoxyle est à $3{,}64.10^{-6}$ et les deux protons de l'alcool sont facilement observables à $3{,}87.10^{-6}$ (m) [$4{,}40.10^{-6}$ (m) dans le cas de l'acétate d'alcool]. Le dichroïsme circulaire $[\theta]^{EtOH}_{270\ nm} + 2\ 950$ indique une position α du proton en C-3.

L'ensemble de ces données spectrales nous permet d'identifier ce composé à la (+) épi-16 sitsirikine **9** *b*.

Le dernier composé isolé, F = 195° (acét.-hex.), $[\alpha]_D$-38° ($CHCl_3$), présente un spectre ultraviolet de type obscurinervine **10** ([14]) sans changement en milieu acide ou alcalin λ_{max}^{EtOH} nm (log ε) : 221 (4,53), 250 (3,18), 256 (3,97), 261 ép (3,89), 310 (3,66). Sur le spectre infrarouge on remarque une double bande à 1 775-1 755 cm^{-1} attribuable à une lactone cyclopentanique du type de l'oxo-18 O-méthyl-aspidoalbine **3** *a* ([15]) ou de la cimicine **3** *b* ([16]). Le spectre de masse M^+ 440 (100 %) présente des pics généralement de faible intensité (< 10 %) *m*/*e* 425, 411, 396, 260, 244, 237 (28 %), 236 (28 %), 206, 174 (17 %), 161 (65 %), 160 (90 %), 136, 132. Certains de ces pics (260 et 244) sont caractéristiques de la partie indolique type obscurinervine, tandis que d'autres (174, 161, 136 et 132) le sont de la partie pipéridinique de l'oxo-18 O-méthyl aspidoalbine. L'étude du spectre de RMN ($CDCl_3$, 240 et 400 MHz) ([17]) montre la présence d'un proton aromatique à 6,60.10^{-6} (s) *H*-C-9, de deux protons à 4,36.10^{-6} (dd, J = 12 et 3 Hz) et 3,93.10^{-6} (dd, J = 12 et 12 Hz) H_2-C-4', de deux méthoxyles à 3,84.10^{-6} et 3,75.10^{-6}, d'un système AB à 2,56.10^{-6} et 1,95.10^{-6} (2 d, J = 18 Hz) H_2-C-19 et d'un méthyle à 0,98.10^{-6} (*t*, J = 8 Hz) H_3-C-1'.

Un spectre de ce même produit a été enregistré pour la première fois à 400 MHz (*fig.*).

L'ensemble de ces données spectrales nous permet de proposer la formule **11** pour ce nouvel alcaloïde dihydroindolique, que nous avons appelé l'alalakine.

Enfin et afin de compléter les études par RMN du carbone des alcaloïdes de type aspidospermane [([16]), ([18])], les spectres de la fendlérine **1** *a*, l'oxo-18 O-méthylaspidoalbine **3** *a*, la condylocarpine **6** *a*, la tubotaïwine **6** *c* ainsi que deux composés hémisynthétiques **1** *b* et **6** *b*, ont été enregistrés ([19]).

1 *a* : (10^{-6}), 69,4 (C-2), 43,8 (C-3), 48,7 (C-5), 32,8 (C-6), 57,4 (C-7), 136,9 (C-8), 114,5 (C-9), 110,2 (C-10), 149,2 (C-11), 132,4 (C-12), 128,2 (C-13), 20,9 (C-14), 34,4 (C-15), 24,9 (C-16), 26,3 (C-17), 65,1 (C-18), 36,3 (C-19), 39,6 (C-20), 101,6 (C-21), 172,3 (N–*C*=O), 28,2 (CH_2), 9,7 (CH_3–), 56,3 (CH_3–O–C-11); **3** *a* : (10^{-6}), 67,9 (C-2), 43,6 (C-3), 48,7 (C-5), 33,6 (C-6), 59,6 (C-7), 134,1 (C-8), 104,1 (C-9), 151,8 (C-10), 141,8 (C-11), 144,6 (C-12), 127,2 (C-13), 20,4 (C-14), 34,2 (C-15), 24,3 (C-16), 25,3 (C-17), 176,5 (C-18), 42,7 (C-19), 40,5 (C-20), 108,1 (C-21), 174,9 (N–*C*=O), 27,6 (CH_2), 9,9 (CH_3), 56,3 (CH_3O–C-10), 60,3 et 61,3 (CH_3O C-4 et C-12); **6** *a* : (10^{-6}), 167,3 (C-2), 45,2 (C-3), 52,9 (C-5), 45,9 (C-6), 59,9 (C-7), 137,4 (C-8), 120,5 (C-9), 119,6 (C-10), 127,0 (C-11), 109,2 (C-12), 144,0 (C-13), 28,4 (C-14), 29,0 (C-15), 101,0 (C-16), 12,9 (C-18), 116,5 (C-19), 135,0 (C-20), 68,6 (C-21), 168,7 (*C*=O), 50,8 (CH_3–O); **6** *c* : (10^{-6}), 170,3 (C-2), 43,6 (C-3), 53,7 (C-5), 45,2 (C-6), 54,8 (C-7), 136,7 (C-8), 121,2 (C-9), 119,6 (C-10), 127,4 (C-11), 109,8 (C-12), 143,6 (C-13), 28,5 (C-14), 30,6 (C-15), 95,7 (C-16), 11,6 (C-18), 23,8 (C-19), 40,9 (C-20), 65,5 (C-21), 168,8 (*C*=O), 51,2 (CH_3–O); **1** *b* : (10^{-6}), 58,4 (C-7), 134,4 (C-8), 119,5 (C-9), 108,9 (C-10), 152,3 (C-11), 139,0 (C-12), 134,7 (C-13), 174,6 (N–*C*=O) 59,9 (CH_3–O–C-12); les déplacements chimiques des autres carbones sont identiques à ceux de **1** *a*; **6** *b* : (10^{-6}), 75,0 (C-2), 43,8 (C-3), 54,8 (C-5), 46,0 (C-6), 57,1 (C-7), 135,9 (C-8), 121,2 (C-9), 118,8 (C-10), 127,1 (C-11), 109,0 (C-12), 149,3 (C-13), 32,8 (C-14), 27,6 (C-15), 38,2 (C-16), 12,6 (C-18), 117,0 (C-19), 133,0 (C-20), 64,7 (C-21), 173,9 (*C*=0) 51,9 (CH_3O). C. KAN (Communication personnelle).

(*) Séance du 3 juillet 1978.

([1]) Adresse actuelle : Centre O.R.S.T.O.M. de Cayenne, B.P. n° 165, 97301 Cayenne Cedex, Guyane.

([2]) Adresse actuelle : Institut d'Électronique fondamentale, 91405 Orsay.

([3]) B. GILBERT, *The Alkaloids*, R. H. F. MANSKE, ed., Academic Press, New York, 8, 1965, p. 335; D. GANZINGER et M. HESSE, *Lloydia*, 39, 1976, p. 326.

([4]) (*a*) R. H. BURNELL, J. D. MEDINA et W. A. AYER, *Chem. and Ind.*, London, 1964, p. 235; *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 28; (*b*) J. D. MEDINA et J. A. HURTADO, *Planta Medica*, 32, 1977, p. 130.

([5]) (*a*) C. DJERASSI, L. D. ANTONACCIO, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON et B. GILBERT, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 1001; (*b*) C. FERRARI et L. MARION, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2705.

(6) Un échantillon d'herbier a été déposé au Muséum national d'Histoire naturelle de Paris sous le n° H. J. 1713.

(7) C. Poupat et T. Sévenet, *Phytochemistry*, 14, 1975, p. 1881.

(8) Échantillons de référence aimablement fournis par Mmes A. Henriquez, C. Kan, N. Langlois et MM. M. Damak, J. P. Paccioni et C. Thal.

(9) N. F. Farnsworth, R. N. Bloomster, D. Damratoski, W. A. Meer et L. V. Cammarato, *Lloydia*, 27, 1964, p. 302.

(10) G. Spiteller et M. Spiteller-Friedmann, *Monatsh. Chem.*, 94, 1963, p. 779.

(11) J. P. Kutney et R. T. Brown, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1815; *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 321.

(12) Échantillon de (−) O-déméthyl corynanthéine aimablement donné par Mlle M. Pais et M. R. Goutarel.

(13) Spectre enregistré sur appareil « I.M.S. » 50 à 70 eV par J.-P. Cosson.

(14) K. S. Brown et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2451.

(15) K. S. Brown, W. E. Sanchez, A. de A. Figueiredo et J. M. Ferreira-Filho, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4984.

(16) M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, S. K. Talapatra, P. Yates, I. D. Rae, M. Rosenberger, A. G. Szabo, B. Douglas et J. A. Weissbach, *Canad. J. Chem.*, 51, 1973, p. 3102.

(17) S. K. Kan, P. Gonord, C. Duret, S. Salset et C. Vibel, *Revi Sc. Instrum.*, 44, 1973, p. 1725; M. D. Sauzade et S. K. Kan, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 34, 1973, p. 1.

(18) E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, E. M. Schell, N. Neuss, A. S. Katner, P. Potier, C. Kan, M. Plat, M. Koch, H. Mehri, J. Poisson, N. Kunesch et Y. Y. Rolland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4990; R. Goutarel, M. Païs, H. E. Gottlieb et E. Wenkert, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 1235 et réf. (6).

(19) Les spectres de découplage total et de découplage partiel ont été enregistrés sur appareil « Bruker HX 90E » (22,3 MHz) et « WP 60 » (15,08 MHz) en solution dans le chloroforme deutérié, le tétraméthylsilane servant de référence, par Mme C. Fontaine et MM. G. Berenger et B. Septe.

Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques hydrazonates.*

Note (*) de **Mansour Chihaoui** et **Belgacem Baccar,** présentée par M. Henri Normant.

Les hydrazonates peuvent être obtenus avec de bons rendements par action, des hydrazines monosubstituées et 1.1-disubstituées, sur les iminoesters et sur les orthoesters.

Hydrazonic esters can be obtained in good yields by reacting monosubstituted or 1-1 disubstituted hydrazines on imidates or on orthoesters.

On désigne sous le nom d'hydrazonoesters ou d'hydrazonates, les composés de formule générale (I).

$$\text{I} \qquad R_1-C(=N-N\begin{smallmatrix}R_3\\R_4\end{smallmatrix})-OR_2$$

A notre connaissance, seuls ont pu être isolés les dérivés pour lesquels $R_3=H$; $R_4=Ar$ et $R_3=R_4=R$ ou Ar.

Bien que connus depuis fort longtemps [(1), (2)], les hydrazonates ont été très peu étudiés. Pourtant les dérivés dans lesquels R_3 ou $R_4=H$ contiennent deux centres réactifs en 1.3, l'un nucléophile (l'azote du groupement —NHAr) et l'autre électrophile (carbone hydrazonique) et sont susceptibles de réagir avec les réactifs contenant un centre nucléophile et un centre électrophile en 1.2 ou 1.3 (tels que le cyanamide, les isocyanates, etc.) pour conduire à des hétérocycles azotés.

Dans ce premier travail nous nous proposons de décrire deux méthodes de préparation qui permettent d'accéder aux hydrazonates.

Action des hydrazines sur les imidates. — Comme les amines et l'hydroxylamine, les hydrazines réagissent en milieu acide sur les iminoesters pour conduire, suivant la nature du solvant, à un dérivé de substitution, soit du groupement imine (II *a*) soit du groupement alcoxyle (II *b*).

$$\text{II} \qquad R_1-C(=NH)-OR_2 \quad NH_2-NHAr \xrightarrow{H^+\,X^-} \left[R_1-C(NH_2)(OR_2)-NH_2-NHAr\right]^+ X^-$$

$$\xrightarrow{\text{II}a} R_1-C(=N-NHAr)-OR_2 \; + \; \overset{+}{N}H_4\; X^-$$

$$\xrightarrow{\text{II}b} R_2-OH \; + \; R_1-C(=N-NHAr)-\overset{+}{N}H_3\; X^-$$

Quand on opère en solvant polaire (H_2O, MeOH...), on obtient exclusivement le sel de l'amidrazone (II *b*) (3). Mais si la réaction est faite dans un mélange hétérogène eau-solvant apolaire (benzène, tétrachlorure de carbone, éther éthylique, etc.), on isole dans

la phase organique l'hydrazonate (II *a*) [2]. Le rendement en hydrazonoester dépasse rarement 60 %. Il semble être limité par les réactions d'hydrolyse de l'imidate et de l'hydrazonate.

$$\left.\begin{array}{l} R_1-C(=NH)-OR_2 \\ R_1-C(=N-NHAr)-OR_2 \end{array}\right\} \xrightarrow[H^+]{H_2O} R_1-C(=O)-OR_2 + \begin{array}{l} \overset{+}{N}H_4 \\ \overset{+}{N}H_3-NHAr \end{array}$$

On isole, en effet, en fin de réaction dans la phase organique une quantité non négligeable d'ester.

Action des hydrazines sur les orthoesters. — L'action des amines sur les orthoesters est bien connue [4]. Elle conduit en milieu acide protonique et à chaud à la formation d'imidates N-substitués.

$$R_1-NH_2 + R_2-C(OEt)_3 \xrightarrow[\Delta]{H^+} R_2-C(=NR_1)-OEt + 2\,Et-OH$$

En remplaçant les amines par les hydrazines NH_2-NHAr, $NH_2-N{<}^{R_3}_{R_4}$ ou par les hydrazones $NH_2-N=C{<}^{R_3}_{R_4}$ on obtient dans des conditions de réaction identiques, les hydrazonates :

$$R_1-C(OEt)_3 + {>}N-NH_2 \xrightarrow[\Delta]{H^+} R_1-C(=N-N{<})-OEt + 2\,Et-OH$$

Les rendements sont bons (80 %) et ceci quelle que soit la nature des substituants.

Les tableaux I et II donnent, pour les hydrazonates dérivés d'hydrazines et d'hydrazones préparés au cours de ce travail, la méthode utilisée, les rendements obtenus, la durée de la réaction et les points d'ébullition.

Partie expérimentale. — Les deux méthodes de préparation étant très générales nous décrivons à propos de chacune d'elle un exemple.

Méthode 1. — Préparation du N-phényl benzhydrazonate de méthyle [Ph—C (OMe)=N—NH—Ph].

On dissout 14,5 g (0,1 mole) de chlorhydrate de phénylhydrazine dans 50 ml d'eau et on ajoute une solution de 13,5 g (0,1 mole) de benzimidate de méthyle dans 200 ml d'éther éthylique. On agite énergiquement le mélange pendant 4 h environ. On décante et on sèche la solution éthérée sur sulfate de magnésium pendant 30 mn. On distille l'éther à la pression ordinaire et le résidu huileux sous pression réduite. On recueille 13,5 g (rendement 60 %) d'un liquide sirupeux légèrement coloré en jaune distillant entre 196 et 200°C sous 15 mm de mercure.

TABLEAU I

$$R_1-C(=N-N(R_3)R_4)-OR_2$$

	R_1	R_2	R_3	Ar	Meth	Temps de réaction en heures	Rd %	É 17 mm
1	Ph–	Me	H	Ph	1	3	60	198 - 200
2	Ph–	Et	H	Ph	1 2	4 8	54 80	206 - 208
3	Ph–	Et	Me	Ph	2	6	82	185 - 190
4	pMe- Ph–	Me	H	Ph	1	3	50	196 - 198
5	mMe- Ph–	Me	H	Ph	1	3	50	196 - 198
6	mMe- Ph–	Et	H	Ph	1	3	36	206 - 208
7	mMe- Ph–	Me	H	oMe-Ph	1	3	45	208 - 210
8	$Ph-CH_2-$	Me	H	Ph	1	3	50	198 - 202
9	$Ph-CH_2-$	Et	H	Ph	1	4	98	212 - 214
10	$Ph-CH_2-$	Me	H	oMe-Ph	1	3	50	199 - 203
11	$mMe-Ph-CH_2-$	Me	H	Ph	1	4	35	200 - 205
12	$oCl-Ph-CH_2-$	Me	H	Ph	1	4	30	225 - 230
13	$oCl-Ph-CH_2-$	Et	H	Ph	1	4	38	221 - 223
14	$Ph-CH_2-CH_2-$	Me	H	Ph	1	4	45	124 - 128
15	cyclo $C_6H_{11}-$	Me	H	Ph	1	4	50	165 - 170
16	cyclo $C_6H_{11}-$	Me	H	oMe-Ph	1	4	45	168 - 170
17	cyclo $C_6H_{11}-$	Me	H	oCl-Ph	1	4	20	178 - 180
18	(Me)(Me) > CH –	Me	H	Ph	1	3	45	124 - 128
19	Et–	Et	H	Ph	2	12	80	154 - 158
20	Et–	Et	Me	Ph	2	6	98	142 - 145
21	Me–	Et	H	Ph	2	12	65	147 - 150
22	Me–	Et	Me	Ph	2	6	98	130 - 135
23	H–	Et	H	Ph	2	24	45	115 - 118

Méthode 2. — Préparation du N-phényl N-méthyl acéthydrazonate d'éthyle [Me–C (OEt)=N–N (Me)–Ph].

On chauffe à reflux durant 6 h environ, un mélange de 10 g (0,061 mole) d'orthoacétate d'éthyle, 6,2 g (0,06 mole) de N-méthyl N-phénylhydrazine et de 5 gouttes d'acide acétique glacial. On chasse ensuite l'alcool libéré par la réaction et l'excès d'orthoester à la pression

TABLEAU II

$R_1-C(=N-N=C(R_3)R_4)OEt$

	R_1	R_3	R_4	Meth	Temps de réaction en heures	Rd %	É 17 mm
1	Ph	H	Ph	2	24[h]	80	205 - 210
2	Me	H	Ph	2	24[h]	70	105 - 108
3	Et	H	Ph	2	24[h]	70	142 - 146
4	Ph	Me	Me	2	24[h]	80	205 - 208
5	Me	Me	Me	2	24[h]	65	85 - 98
6	Et	Me	Me	2	24[h]	65	95 - 98

ordinaire. Le résidu huileux qui reste est distillé sous vide. On recueille 9,92 g (Rdt 80 %) d'un liquide sirupeux coloré en jaune et distillant entre 192 et 195°C sous 15 mm de mercure. L'identification des produits se fait à partir de leurs spectres d'absorption infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 3 avril 1978.

(1) R. ANSCHUTZ, *Liebigs Ann.*, 264, 1889, p. 18.
(2) E. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 47, 1914, p. 3852.
(3) A. PINNER et K. KLEIN, *Chem. Ber.*, 10, 1877, p. 1889.
(4) E. B. KNOTT et R. A. JEFEREYS, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 879.

Laboratoire de Synthèses organiques,
Faculté des Sciences, Tunis, El Menzah, Tunisie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acétonyl-2 benzyl-5 furanne, intermédiaire de synthèse de systèmes hétéropolycycliques.* Note (*) de **Louis Mavoungou Gomès** et **Jacques Cabarès**, présentée par M. Henri Normant.

Le produit d'addition diénique entre l'acétonyl-2 benzyl-5 furanne et l'acétylènedicarboxylate de méthyle permet de préparer par transposition et cyclisation les dérivés de l'anthra (2.3-*b*) furanne et de la furo (2.3-*f*) naphto (2.3.4-*i*, *j*) phtalazine. Son hydrogénation partielle suivie de l'action de l'acide polyphosphorique, conduit aux dérivés du 1-H anthra (1.2-*c*) pyranne.

Cycloadduct of 2-acetonyl 5-benzyl furan with methyl acetylenedicarboxylate undergoes acid-catalysed rearrangment and cyclisation to anthra (2.3-*b*) *furan and furo* (2.3-*f*) *naphto* (2.3.4-*i*, *j*) *phtalazine derivatives. Partial hydrogenation of this compound, followed by polyphosphoric acid treatment yielded* 1-H *anthra* (1.2-*c*) *pyran derivatives.*

Dans une récente Note [1], nous avons développé la synthèse des dérivés de l'isocoumarine et de l'isoquinoléine en partant de l'acétonyl-2 furanne. L'extension de cette étude à l'acétonyl-2 benzyl-5 furanne **1** ouvre la voie à la synthèse de nouveaux hétérocycles.

Ainsi, la cétone **1** et l'acétylènedicarboxylate de méthyle donnent le dérivé d'addition diénique **2**. Bien que non isolé à l'état pur, le composé **2** peut être caractérisé par spectroscopie RMN; à froid et en présence d'acide sulfurique, il conduit directement au céto-ester **3** et au céto-acide **4**. La formation des dérivés **3** et **4** peut s'expliquer en plusieurs étapes, la plus importante étant une transposition du produit d'addition **2** en intermédiaire benzofurannique.

En effet, la protonation du pont oxygène [2], suivie de son ouverture, peut donner un carbocation qui subit un réarrangement de type allylique; la migration du groupe acétonyle suivie d'une déprotonation donne un diester phtalique porteur de fonctions phénol et acétonyle en *ortho*. Cette position *ortho* favorise l'hémicétalisation intramoléculaire et la déshydratation acidocatalysée en benzofuranne [3]. L'acidité du milieu suffit pour attaquer les fonctions ester en conduisant au céto-ester **3** et au céto-acide **4** par acylation intramoléculaire.

En présence d'anhydride acétique et de pyridine, le céto-acide **4** est énolisé et cyclisé en lactone **5**. L'oxydation chromique du céto-ester **3** donne la quinone **6**; l'action de l'hydrazine conduit à la diazinone pentacyclique **7**.

Le produit **8** obtenu par hydrogénation partielle du composé **2** se prête aussi à d'intéressantes transformations, bien qu'il ne soit pas isolé à l'état pur. Chauffé avec l'acide polyphosphorique (APP) il donne directement l'anthrapyrone hydroxylée **9**, dont le spectre infrarouge relève une liaison hydrogène intramoléculaire. Cette liaison disparaît par acétylation en ester **10** et par oxydation en quinone **11**. Les intermédiaires non isolés entre les composés **8** et **9** pourraient être l'acide phtalique acétonylé et l'anthrapyrone carbonylée résultant d'une double déshydratation.

Acétonyl-2 benzyl-5 furanne **1**. — $C_{14}H_{14}O_2$: E_{10} 162°; n_D^{23} 1,540 5; Spectre infrarouge [4] : ν_{CO} : 1 715 cm^{-1}. Spectre RMN [5] : CH_3 2,10 s; $-CH_2-CO-$ 3,62 s; $-CH_2-$ 3,94 s; H_3, H_4 5,92 d, et 6,10 d; C_6H_5 7,25 s.

Méthyl-2 carbométhoxy-11 dihydro-5.10 one-10 anthra (2.3-*b*) *furanne* **3**. — $C_{19}H_{14}O_4$. F (toluène) 214°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} : 1 730 et 1 655 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 2,42 s; CH_3O 4,05 s; CH_2 4,35 s; H_3 6,35 s; $H_{6,7,8}$ 7,4 m; H_9 8,2 m.

Méthyl-2 *carboxy*-11 *dihydro*-5.10 *one*-10 *anthra* (2.3-*b*) furanne **4**. — $C_{18}H_{12}O_4$. F(CH_3CO_2H) 335°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 300 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1 690 et 1 650 cm^{-1}.

Méthyl-2 *hydroxy*-10 *carboxy*-11 *anthra* (2.3-*b*) *furanne lactone* **5**. — $C_{18}H_{10}O_3$. F (toluène) 285°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 760 et 1 730 cm^{-1}.

Méthyl-2 *carbométhoxy*-11 *dihydro*-5.10 *anthra* (2.3-*b*) *furannedione*-5.10 **6**. — $C_{19}H_{12}O_5$. F (toluène) 217°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 735 et 1 675 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 2,5 s; CH_3O 4,08 s; H_3 6,5 s; $H_{7,8}$ 7,75 m; $H_{4,6,9}$ 8,25 m.

Méthyl-5 *dihydro*-2.3 *one*-3 8-H *furo* (2.3-*f*) *naphto* (2.3.4-*i*, *j*) *phtalazine* **7**. — $C_{18}H_{12}N_2O_2$. F(CH_3CO_2H) 334°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 280 cm^{-1}; ν_{CO} 1 650 cm^{-1}.

Méthyl-3 *hydroxy*-12 *one*-1 1-H *anthra* (1 . 2-*c*) *pyranne* **9**. — $C_{18}H_{12}O_3$. F (toluène) 202°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 2 600 cm^{-1}; ν_{CO} 1 685 cm^{-1}.

Méthyl-3 *acétoxy*-12 *one*-1 1-H *anthra* (1 . 2-*c*) *pyranne* **10**. — $C_{20}H_{14}O_4$. F (toluène) 228°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 760, 1 745, et 1 720 cm^{-1}. $\nu_{>C=C<}$: 1 655 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 2,30 s et 2,56 s; H_4 6,20 s; $H_{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11}$ 7 à 8,20 m.

Méthyl-3 *dihydro*-7 . 12 1-H *anthra* (1 . 2-*c*) *pyrannetrione*-1 . 7 . 12 **11**. — $C_{18}H_{10}O_4$. F (toluène) 204°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 750 et 1 660 cm^{-1}; $\nu_{>C=C<}$: 1 645 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 2,33 s; H_4 6,24 s; $H_{6, 8, 11}$ 8 à 8,5 m; $H_{5, 9, 10}$ 7,15 à 7,80 m.

La réaction de transposition des produits d'addition diénique analogues au composé **2** laisse entrevoir d'intéressantes applications en série benzofurannique. Nous poursuivons cette étude.

Les analyses élémentaires sont en bon accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) L. Mavoungou Gomès et M. Aicart, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 571.

(2) A. W. McCulloch, B. Stanovnik, D. G. Smith et A. G. McInnes, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4319.

(3) P. Cagniant et D. Cagniant, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 18, Academic Press, New York, 1975, p. 337.

(4) Spectres infrarouges réalisés par Mlle M. H. Hidrio (E.R. 14) sur appareil « Perkin-Elmer n° 257 ».

(5) Spectres RMN ($CDCl_3$, TMS) réalisés sur appareil « Hitachi, Perkin-Elmer R 24 » par M. J. Delaunay (E.R. 14) et sur appareil « Varian A 360 ».

Laboratoire de Chimie organique, Centre d'Étude des Plantes médicinales, U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques, 16, *boulevard Daviers*, 49000 *Angers;*

et *Équipe de Recherche, C.N.R.S. n°* 14, *Université catholique de l'Ouest*, B.P. n° 808, 49005 *Angers Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de charge sur le pouvoir solubilisant et la structure de micro-émulsions à tensioactif anionique.* Note (*) de **Claude Sauterey, Christiane Taupin** et **Maya Dvolaitzky**, présentée par M. André Guinier.

La capacité de solubilisation de l'eau de micro-émulsions quaternaires est augmentée quand on remplace une faible proportion du tensioactif anionique par un analogue de signe opposé. On observe une augmentation concomitante de la taille des gouttelettes et une diminution de la surface par tête polaire, traduisant une condensation du film interfacial. L'importance des forces électriques intermoléculaires dans le film est ainsi mise en évidence.

The solubilizing power of a quaternary microemulsion is enhanced when a small fraction of the anionic amphiphilic molecule is replaced by a cationic analog. The droplet size increases. The condensation of the interfacial film, as revealed by the decrease of the area per polar head, has to be correlated with the intermolecular electric interactions.

Les micro-émulsions sont des systèmes fluides, transparents, formés à partir de deux liquides non miscibles tels qu'huile et eau à l'aide de molécules amphiphiles. On admet généralement que ce sont des dispersions de gouttelettes d'eau limitées par un film interfacial de tensioactifs dans un milieu continu constitué principalement par la phase huileuse; la petite taille des gouttelettes explique la transparence du système. Pour former des micro-émulsions il est souvent nécessaire d'associer deux types de molécules amphiphiles, un tensioactif vrai, tel que le dodécylsulfate de sodium (SDS) et un tensioactif faible tel qu'un alcool. Les systèmes quaternaires que nous décrivons ici sont constitués d'eau, de cyclohexane (huile), de SDS et de pentanol-1 (respectivement tensioactif et cotensioactif). Une caractéristique de ces micro-émulsions est leur grand domaine d'existence dans le diagramme de phase ternaire huile-eau-amphiphiles. Ces systèmes peuvent ainsi être étudiés à des concentrations variables de la phase dispersée dans la phase dispersante.

Pour préparer les micro-émulsions, on ajoute goutte à goutte du pentanol-1 à un mélange ternaire agité de savon (SDS) d'eau et de cyclohexane jusqu'à obtention d'un système transparent et fluide. Pour des quantités d'eau et de savon constantes, le volume de pentanol nécessaire pour former la micro-émulsion dépend de la quantité d'huile utilisée. Au cours d'une observation préliminaire par résonance paramagnétique électronique (RPE) de la formation de micro-émulsions, à l'aide de sels d'ammonium quaternaire à longue chaîne marqués par un groupe nitroxyde, nous avons observé que l'addition de ces sondes paramagnétiques aux mélanges de SDS, eau et cyclohexane, diminuait la quantité de pentanol nécessaire pour obtenir la micro-émulsion. Nous avions montré précédemment que ces sels de morpholinium *a* ou *b* sont des molécules tensioactives qui s'incorporent dans des phases lamellaires et des micelles de SDS et constituent de bons marqueurs d'interface ([1]). L'abaissement de la teneur en pentanol des micro-émulsions est également observé en présence d'autres tensioactifs cationiques, les bromures de cétyltriméthylammonium (CTAB) et d'éthyl, dodécyl, diméthyl ammonium (QUAT).

$CH_3(CH_2)_n-C-(CH_2)_m-N^+$ (morpholinium), cycle O—NO, $CH_3SO_4^-$

Sels de morpholinium :
a : $m=3$, $n=11$;
b : $m=n=7$.

$-C_{16}H_{33}-N^+-$, Br^- : CTAB

$-C_{12}H_{25}-N^+-C_2H_5$, Br^- : QUAT

Les résultats sont représentés sur la figure 1 pour des micro-émulsions formées à partir de 10 cm³ de cyclohexane, 1 cm³ d'eau et 1,39 mmole de détergent [(400-x) mg SDS + x.(M_{Add}/M SDS) mg additif]. On voit que, pour de faibles concentrations d'additif ($C_A \leqq 4$ % moles par rapport au détergent total), la quantité de pentanol (P-1) décroît linéairement quand on augmente la concentration d'additif et que la droite obtenue est unique, quel que soit le détergent positif utilisé, *a*, *b*, CTAB ou QUAT.

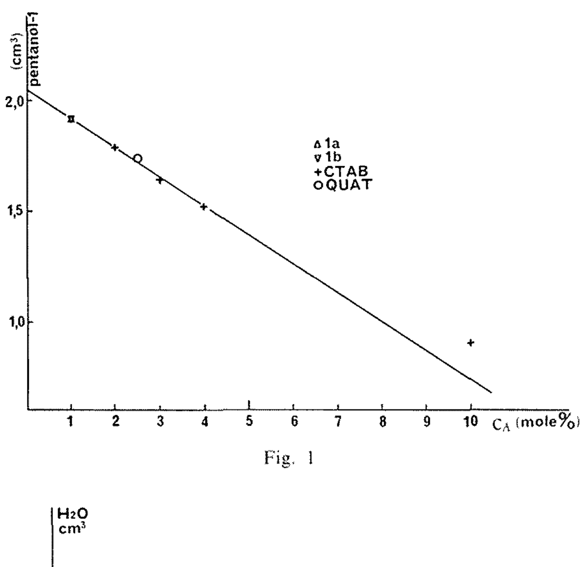


Fig. 1

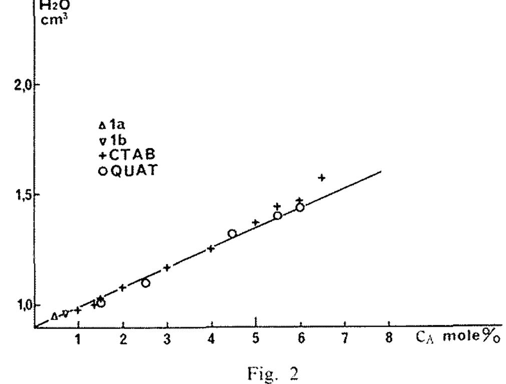


Fig. 2

L'interprétation de ce type de résultats n'est pas très aisée : en effet, les diverses micro-émulsions contiennent des quantités différentes d'alcool dont le rôle est mal connu, en particulier dans le film interfacial; il est donc difficile de séparer l'effet de la substitution du SDS par une molécule cationique de celui provoqué par la variation de la quantité d'alcool. Par ailleurs lors de l'addition du pentanol, le système passe par des phases très visqueuses où la diffusion moléculaire peut être lente et dépendre de l'additif choisi.

C'est pourquoi nous avons étudié la capacité de solubilisation de l'eau par des micro-émulsions préformées, ce qui permet à la fois d'opérer dans des phases fluides et à quantité d'alcool constante. Cette capacité de solubilisation est mesurée en ajoutant de l'eau à une micro-émulsion agitée, préparée à partir de 10 cm³ de cyclohexane, 0,23 cm³ d'eau, 2,2 cm³

de pentanol-1 et 1,39 mmole de détergent, jusqu'à l'apparition d'un trouble. La figure 2 montre que le volume d'eau accepté augmente en fonction de la concentration en additif. Là encore la courbe obtenue est unique pour les quatre détergents positifs utilisés et, pour de faibles concentrations de ceux-ci ($C_A \leqq 5\%$), la capacité de solubilisation de l'eau du système augmente linéairement avec la teneur en additif.

Le rayon des gouttelettes d'eau a été mesuré en fonction de la quantité d'additif C_{CTAB} par diffusion des neutrons aux petits angles ([2]). Le tableau donne les valeurs des rayons R ainsi que la surface par tête polaire A du SDS que l'on peut en déduire. On voit que le tensio-actif cationique (CTAB) provoque, même en faible quantité, une contraction importante du film interfacial.

Tableau

Concentration en additif C_{CTAB} (mole %)	Rayon des gouttelettes R (Å)	Surface par tête polaire du SDS A (Å²)
0	35	50
2	53	44
4	67	43

La sonde paramagnétique *a* étant un bon marqueur d'interface ([1]), nous l'avons utilisée pour étudier les variations de structure du film interfacial, associées à la substitution du tensioactif. Le type de spectre obtenu (*fig.* 3) est intermédiaire entre ceux observés pour des phases lamellaires et micellaires [([3]), ([4]), ([5])].

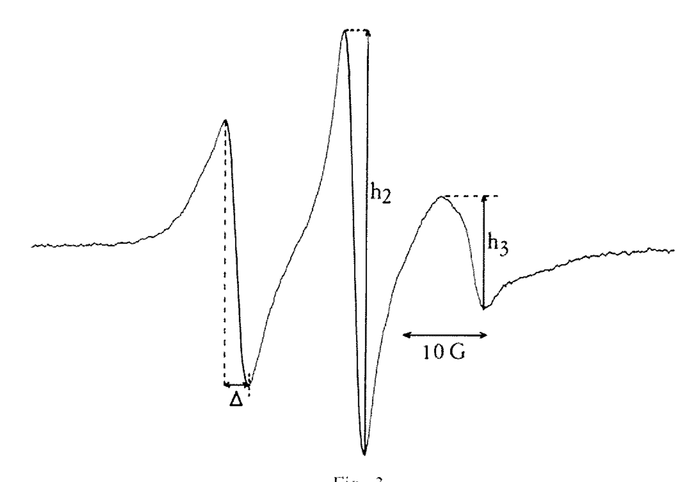


Fig. 3

Bien que l'analyse rigoureuse de ce type de spectre soit particulièrement complexe ([6]), il est possible de relier des grandeurs aisément mesurables sur le spectre ([7]), telles Δ et h_2/h_3 (*fig.* 3), à l'état local. Sur la figure 4 sont représentées les variations de la largeur de raie Δ et du rapport des hauteurs h_2/h_3 en fonction de la concentration d'additif C_A, qui indiquent une diminution progressive du mouvement du carbone marqué lorsque le taux de substitution du tensioactif augmente.

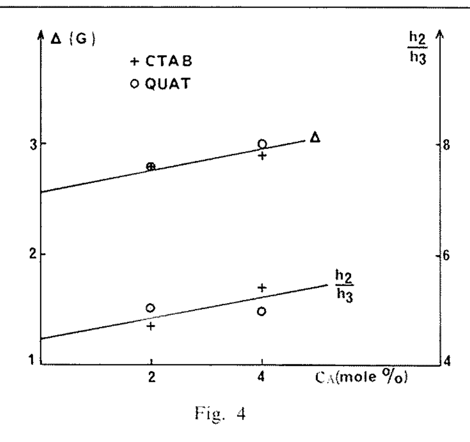


Fig. 4

Notons enfin, qu'avec une bonne approximation, les points obtenus pour les deux additifs, CTAB et QUAT, se regroupent également sur une même courbe. Il est remarquable qu'une courbe unique représente la variation en fonction de la concentration des diverses grandeurs mesurées, quelle que soit la structure du tensioactif cationique utilisé. Il est donc raisonnable de penser que la charge positive commune à ces molécules est responsable des effets observés, mettant ainsi en évidence l'importance des forces électriques intermoléculaires dans ces films interfaciaux.

(*) Séance du 26 juin 1978.

([1]) M. Dvolaitzky et C. Taupin, *Nouveau Journal de Chimie*, 1, 1977, p. 355.
([2]) C. Taupin, J. P. Cotton et R. Ober, *IVth Intern. Conf. of Small Angle Scattering of X Rays and Neutrons*, Gatlinburg Tennessee, 1977, in *J. of Appl. Crystallography* (à paraître).
([3]) W. L. Hubbel et H. M. McConnel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 314.
([4]) M. Schara, F. Pušnik et M. Šentjurc, *Croat. Chem. Acta*, 48, 1976, p. 147.
([5]) J. R. Ernandes, S. Schreier et H. Chaimovich, *Chem. and Phys. of Lipids*, 16, 1976, p. 19.
([6]) F. S. Axel, *Biophys. Struct. Mechanism*, 2, 1976, p. 181.
([7]) A. S. Waggoner, O. H. Griffith et C. R. Christensen, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 57, 1967, p. 1198.

Laboratoires de Physique de la Matière condensée (Équipe associée au C.N.R.S.) et de Chimie organique des Hormones (Groupe de recherches du C.N.R.S.), Collège de France, 11, place M.-Berthelot, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modification de la chimisorption du monoxyde d'azote par la présence de plomb sur le platine.* Note (*) de **Gérard Praline, Nicolà Pacia, Jean-Jacques Ehrhardt** et **André Pentenero,** transmise par M. Jean Barriol.

Lorsque l'on dépose plus de 1 monocouche de plomb sur du platine polycristallin, la quantité maximale de monoxyde d'azote susceptible d'être chimisorbée est diminuée de moitié par rapport à celle observée sur platine pur; par chauffage le monoxyde d'azote est alors entièrement désorbé sous forme moléculaire.

When lead deposits on polycrystalline platinum are greater than a monolayer, the amount of chemisorbed nitric oxide is reduced by a factor of two compared to that observed for clean platinum surfaces. Our thermal desorption studies indicate that nitric oxide adsorption on the lead covered platinum is molecular while it is dissociatively adsorbed on clean platinum above 400 K.

1. Introduction, dispositif expérimental. — Nous présentons l'étude de la chimisorption du monoxyde d'azote sur des rubans polycristallins de platine contaminés par du plomb. Ce travail a été effectué dans une enceinte à ultra-vide où règne après étuvage une pression de gaz résiduel de quelques 10^{-10} Torr. Les composants essentiels de ce gaz sont l'hydrogène et, en moindre quantité, la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone. L'échantillon, chauffé par effet Joule en courant continu, est tendu mécaniquement pour compenser la dilatation thermique. Il se trouve monté sur un manipulateur qui permet de l'amener soit devant un spectromètre d'électrons Auger du type miroir cylindrique (CMA Varian), soit devant un spectromètre de masse quadrupolaire (Riber QMM 17), soit enfin devant une source évaporatrice de plomb constituée par un ruban de platine fortement allié de plomb. Ce ruban (longueur 7 cm, largeur 8 mm) émet un flux constant de plomb lorsqu'on le chauffe à 900 K ([1]). Il est séparé de l'échantillon étudié par une fenêtre (longueur 6 cm, largeur 2 mm) située à égale distance (4 mm) de chaque ruban. L'échantillon de platine étudié provient de la Société « Goodfellow » (pureté déclarée par le fournisseur : 99,99 %); ses dimensions sont : largeur 3 mm, longueur 2 cm, épaisseur 25 µm).

2. Rappel des résultats concernant le platine propre. — Le ruban de platine est, préalablement à toute expérience, nettoyé par chauffage sous oxygène ($P_{O_2} = 10^{-6}$ Torr) à haute température (T = 1 600 K). Après ce traitement la spectrométrie d'électrons Auger indique que la surface est exempte d'impuretés.

La chimisorption du monoxyde d'azote sur un ruban polycristallin de platine a été étudiée par Alnot et coll. ([2]). La quantité maximale de monoxyde d'azote chimisorbée sur un ruban de platine est de $7 \pm 0,5 . 10^{14}$ mol/cm². La désorption thermique du monoxyde d'azote se fait sous trois formes : sous la forme de monoxyde d'azote à raison d'une quantité de $5,5 . 10^{14}$ mol/cm² (le spectre de désorption thermique présente deux états de désorption notés α et β): sous la forme d'azote et d'oxygène correspondant à un phénomène dissociatif au-dessus de 400 K et à une quantité d'oxygène et d'azote désorbée de $0,8 . 10^{14}$ mol/cm². L'ensemble de ces résultats a été retrouvé sur notre échantillon de platine propre (cf. *fig.* 1).

3. Résultats expérimentaux en présence de plomb. — Le spectre de désorption thermique du monoxyde d'azote est obtenu en saturant la surface à 300 K pendant 5 mn sous $2 . 10^{-6}$ Torr de monoxyde d'azote. La présence du dépôt de plomb sur une fraction seulement du ruban de platine nécessite que l'on corrige les spectres de désorption thermique obtenus en ôtant à chaque fois la contribution de la fraction du ruban non contaminée

par le plomb. En effet lors du dépôt de plomb par évaporation, une fraction seulement d'une des deux faces du ruban est exposée au flux contaminant de plomb. Cette fraction a été évaluée sur des critères purement géométriques au tiers de la surface totale du ruban.

Rappelons ([1]) que la « monocouche » de plomb sur platine peut être définie par deux caractéristiques :

— au cours d'une expérience de désorption thermique du plomb à partir d'un ruban contaminé par au plus une monocouche on observe un seul pic de désorption du plomb;

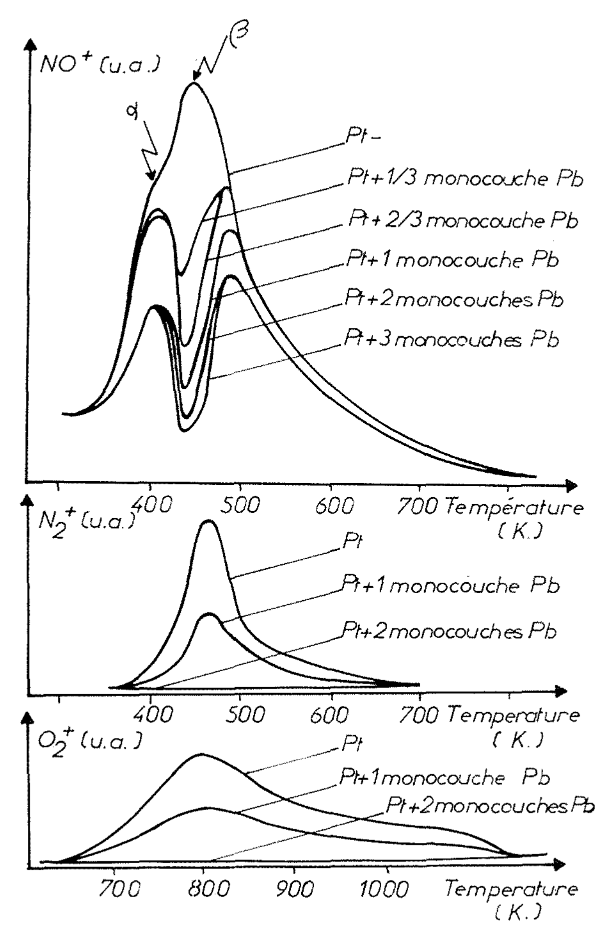


Fig. 1. — Spectres de désorption thermique du monoxyde d'azote de l'azote et de l'oxygène obtenus à partir d'un ruban de platine contaminé de façon variable par du plomb.

si le ruban a été contaminé par plus d'une « monocouche » on observe à plus basse température un second pic de désorption;

— une « monocouche de plomb » inhibe complètement la chimisorption du CO par le platine.

Nous avons porté sur la figure 1 les spectres de désorption thermique du monoxyde d'azote, de l'azote, et de l'oxygène obtenus à partir d'un ruban de platine contaminé de façon variable

par du plomb. Lorsque la quantité de plomb déposée augmente l'allure de la courbe de désorption thermique du monoxyde d'azote sous forme moléculaire est modifiée. En effet, alors que le maximum de la vitesse de désorption noté α diminue en se produisant toujours à la même température, le maximum de la vitesse de désorption noté β disparaît. A une température supérieure de 50 K par rapport à β apparaît un nouveau pic qui peut correspondre :

– soit à un glissement de β vers les hautes températures;

– soit à un pic préexistant en platine propre et qui apparaîtrait à la faveur de la disparition de β.

Nos expériences ne nous permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses.

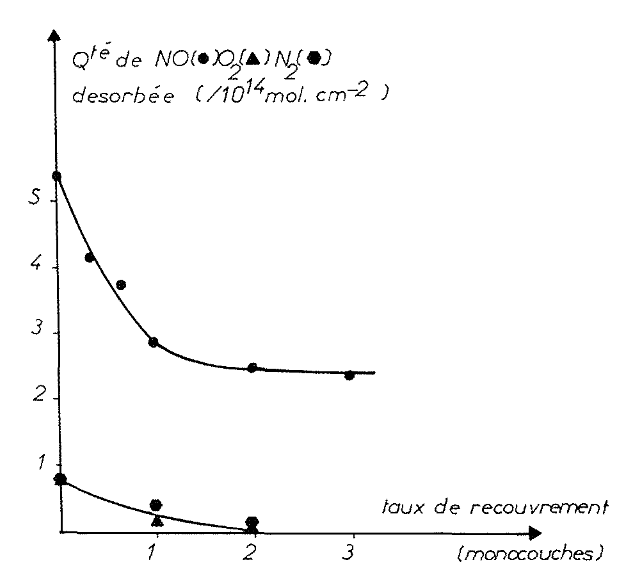


Fig. 2. — Évolution des quantités de monoxyde d'azote, d'azote et d'oxygène désorbée d'un ruban de platine suivant le taux de recouvrement en plomb initial.

Remarquons toutefois qu'une étude semblable sur l'interaction de l'oxygène et du monoxyde de carbone avec des surfaces de platine contaminées par du plomb avait permis de mettre en évidence un tel « glissement » de l'état de plus haute énergie de l'oxygène et du monoxyde de carbone vers les hautes températures quand on augmentait la concentration en plomb ([3]).

La figure 2 présente l'évolution des quantités de monoxyde d'azote et d'oxygène désorbées en fonction de la quantité moyenne de plomb préalablement déposée. Quand on dépose des quantités croissantes de plomb sur le ruban de platine la quantité de monoxyde d'azote désorbée sous forme moléculaire diminue et semble atteindre une valeur quasi stationnaire et égale à environ la moitié de la quantité désorbée à partir d'un ruban de platine propre. Par contre en ce qui concerne la désorption d'azote et d'oxygène, l'allure des spectres de désorption thermique n'est pas modifiée par la présence de plomb, mais les quantités désorbées diminuent et tendent vers zéro lorsque le recouvrement en plomb atteint la monocouche.

CONCLUSION. — L'étude des modifications de la chimisorption du monoxyde d'azote par la présence d'un dépôt de plomb sur du platine permet deux observations :

— la quantité de monoxyde d'azote moléculaire désorbée est diminuée de moitié par rapport à celle mesurée sur platine propre dès que l'on dépose plus d'une monocouche de plomb;

— le phénomène dissociatif de la désorption du monoxyde d'azote sur platine propre n'a plus lieu lorsqu'on dépose du plomb en quantité supérieure à la monocouche.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) G. PRALINE, J. J. EHRHARDT et A. PENTENERO, 3e *Colloque International de Physique et Chimie des surfaces*, Grenoble, juin 1977.

(2) M. ALNOT, J. J. EHRHARDT, J. FUSY et A. CASSUTO, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 513.

(3) G. PRALINE, N. PACIA, J. J. EHRHARDT, A. PENTENERO et A. CASSUTO (à paraître).

Laboratoire de Recherches sur les Interactions Gaz-Solides,
Laboratoire Maurice-Letort, route de Vandœuvre, 54600 Villers-Nancy.

CATALYSE. — *Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseur thiorésistant à base de platine en présence de composés sulfurés.* Note (*) de **Jean Cosyns, Jean-Pierre Franck** et **Jonas Marin Gil**, présentée par M. Paul Laffitte.

La détermination des réactivités du benzène et de quelques alkylbenzènes en présence de composés sulfurés a permis d'établir qu'en hydrogénation sur catalyseur thiorésistant au platine, le benzène était le moins réactif contrairement à ce qui est observé sur platine métallique en absence de composés sulfurés.

Ceci s'interprète par une adsorption préférentielle des aromatiques les plus basiques, c'est-à-dire les plus lourds.

Benzene and some alkylbenzenes have been hydrogenated in a competitive way with sulfur components in the feed on a sulfur resistant platinum catalyst. The comparison of the reactivities obtained shows that on this kind of catalyst, benzene is the less reactive whereas it is the most reactive on platinum metal catalyst without sulfur components in the feed. These results can be interpreted by assuming that sulphiding of the platinum enhances the adsorption of the most basic aromatics and thus of the heaviest alkylaromatics.

INTRODUCTION. — L'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques sur catalyseurs sulfurés a été largement étudiée [([1]) à ([5])]. En particulier, il a été montré que, sur nickel-tungstène sulfuré, le benzène est hydrogéné moins rapidement que les alkylbenzènes, contrairement à ce qui est observé en absence de composé sulfurés sur nickel ([5]) et sur platine ([6]) métalliques.

Il était donc intéressant de déterminer l'échelle des réactivités des hydrocarbures aromatiques sur un catalyseur thiorésistant à base de platine, c'est-à-dire sur un catalyseur ne subissant, en présence de composés sulfurés, qu'une inhibition réversible au lieu d'un empoisonnement irréversible ([6]).

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Les essais sont conduits en dynamique dans un appareillage classique pour le test des catalyseurs sous pression. Les réactifs utilisés, de pureté supérieure à 99,9 p. cent en poids, sont hydrogénés en solution dans de l'heptane normal de même pureté. Du diméthyldisulfure rapidement décomposé en H_2S est injecté dans la charge en quantités variables. Les recettes liquides et gazeuses sont analysées par chromatographie.

Le catalyseur est préparé par imprégnation d'extrudés d'alumine gamma cubique, ayant une surface spécifique de 200 m^2/g et un volume poreux total de 0,6 ml/g, par une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique et d'acide fluorhydrique. Il est séché à 120°C puis calciné sous air 2 h à 530°C. Le catalyseur fini contient 0,6 p. cent en poids de platine et 1,5 p. cent en poids de fluor. Avant l'introduction de la charge, le catalyseur est chauffé sous courant d'air sec à 300°C et pression atmosphérique pendant au moins 8 h, puis sous azote pendant 3 h. Ensuite, toujours sous azote, on baisse la température à 250°C et on injecte la charge à traiter contenant 4.10^{-2} p. cent de soufre. La pression d'azote est alors portée à 45 bar. Lorsque la quantité de liquide injectée correspond à au moins deux fois le volume du réacteur, on remplace l'azote par de l'hydrogène et on ajuste les conditions opératoires aux valeurs désirées pour l'essai. Les mesures cinétiques sont effectuées à 300°C sous une pression totale de 45 bar avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures aromatiques plus grand ou égal à 15; la vitesse spatiale volumique est égale à 8.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Après avoir vérifié l'absence de limitations diffusionnelles et la stabilité du catalyseur pendant la durée des mesures, la cinétique de la réaction en fonction de la pression partielle de l'hydrocarbure aromatique, à pression partielle d'hydrogène constante, a été déterminée

$$V_A = k_A \Phi_H b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_S P_S).$$

où b_A, b_S et P_A, P_S sont respectivement les coefficients d'adsorption et les pressions partielles de l'aromatique et du composé sulfuré; Φ_H est une fonction de la pression partielle d'hydrogène qui dans nos conditions, vu le large excès d'hydrogène utilisé, peut être considérée comme constante.

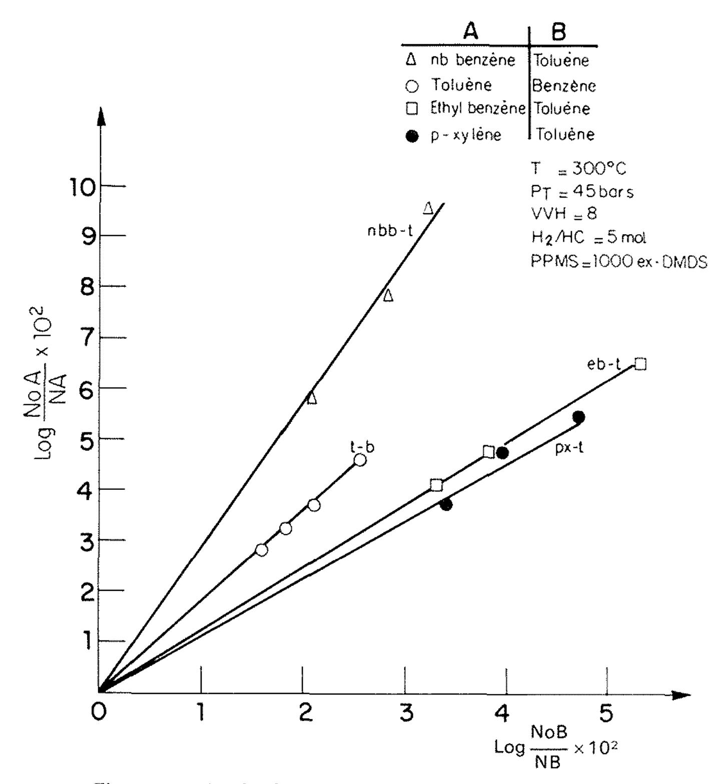


Fig. 1. — Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques.

Lorsque deux aromatiques A et B sont hydrogénés en concurrence, le rapport des réactivités défini par la relation

$$R_{AB} = k_A b_A / k_B b_B,$$

k_i et b_i désignant respectivement les constantes de vitesse et les coefficients d'adsorption, peut s'écrire comme établi par ailleurs [5] :

$$R_{AB} = (\log N_{OA}/N_A)/(\log N_{OB}/N_B),$$

avec N_{0i} nombre initial et N_i nombre final de moles et qui traduit une relation linéaire entre $\log N_{OA}/N_A$ et $\log N_{OB}/N_B$, ce qui a été vérifié (*fig.* 1).

Dans le cas particulier du couple benzène-toluène, l'influence de la teneur en composé sulfuré de la charge a été étudiée. De ces essais, il ressort que la réactivité relative R_{TB} croît de 1,25 à 2 lorsque la pression partielle d'H_2S passe de 1,15 à $69 . 10^{-3}$ bar (*fig.* 2).

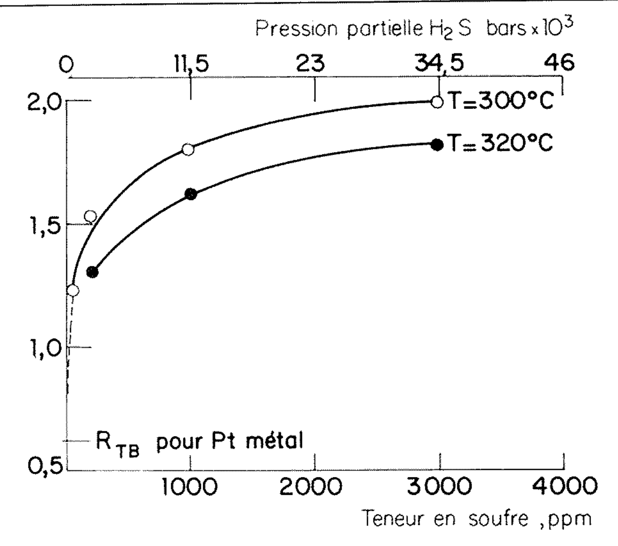


Fig. 2. — Réactivité du couple toluène-benzène en fonction de la pression partielle H_2S.

Les réactivités relatives de quelques aromatiques, déterminées pour une pression partielle d'H_2S constante de $23 \cdot 10^{-3}$ bar, sont rassemblées dans le tableau comparativement aux données de la littérature. Sur catalyseur au platine thiorésistant, nous constatons que l'échelle des réactivités est comparable à celle observée sur catalyseurs sulfurés c'est-à-dire l'inverse de celle rapportée sur catalyseurs métalliques.

TABLEAU

Arom.	Pt métal. (8)	Pt thior.	WS_2 (4)	WS_2 (5)	Ni-W sulfuré (5)	Ni-W sulfuré (1)	Basicité relative (7)
Benzène	100	100	100	100	100	100	100
Toluène	62	178	230	142	158	192	151
p-xylène	65	210	–	–	238	207	164
Éthylbenzène	–	222	–	–	168	–	174
n-butylbenzène	–	516	–	237	347	–	230

CONCLUSION. — L'inversion de l'échelle des réactivités, lorsque l'on passe du platine métallique au platine thiorésistant, pourrait s'expliquer par la grande différence des conditions de température utilisées pour ces deux catalyseurs (20 contre 300°C). En fait, des essais complémentaires conduits à 100°C sur catalyseur conventionnel à base de platine métallique, ont montré que l'introduction de composés sulfurés occasionnait, non seulement l'empoisonnement irréversible dudit catalyseur, mais aussi l'inversion des réactivités toluène-benzène. Cette observation montre donc que les composés sulfurés interviennent directement au niveau du site catalytique. La sulfuration plus ou moins poussée du platine modifierait son environnement électronique et partant ses propriétés de chimisorption. Les aromatiques les plus basiques s'adsorberaient donc préférentiellement sur le platine devenu

plus acide du fait de la sulfuration. Il est à ce titre intéressant d'examiner l'échelle des basicités des hydrocarbures aromatiques rapportée par Brown et Brady [7]; nous voyons que l'ordre de classement par basicité est le même que celui par réactivités (tableau).

(*) Séance du 5 juin 1978.

[1] M. Linero et Y. Jacquin, *Ve Congrès Ibéro-Americain de la catalyse*, 1976.
[2] M. Linero, *Thèse*, Paris, 1974.
[5] S. P. Ahuja, *Thèse*, Paris, 1967.
[4] A. V. Lozovoi et S. A. Senyavin, *Khim. Pererabotka Topliu* (*Chemical Processing of Fuels*), Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscou, 1957, p. 180.
[5] J. P. Franck, J. C. Marquois et M. Derrien, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 297.
[6] J. Marin Gil, résultats non publiés.
[7] H. Brown et J. A. Brady, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, p. 3570, 1952.
[8] *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, VII, 1963.

Institut français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau 92500 Rueil-Malmaison.

MAGNÉTOCHIMIE. – *Étude par résonance magnétique nucléaire* ^{31}P [^{1}H] *du pentaéthylcyclopentaphosphanne*. Note (*) de **Jean-Pierre Albrand** (1) et **Jean-Bernard Robert** (2), présentée par M. Louis Néel.

L'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire ^{31}P du pentaéthylcyclopentaphosphanne a été effectuée. Les résultats obtenus, en particulier en ce qui concerne les couplages ^{1}J (PP) confirment l'importance du facteur orientation relative des liaisons au niveau des atomes de phosphore couplés.

NMR *spectral analysis of pentaethylcyclopentaphosphanne has been performed. The* ^{1}J (PP) *coupling constant values obtained clearly indicate that these values are highly dependent upon the bond orientation around the coupled phosphorus atoms.*

Au cours de travaux antérieurs sur les cyclopolyphosphannes $(PR)_n$ [(3), (4), (5)] nous avons mis en évidence la forte influence de l'orientation relative des substituants au niveau des atomes de phosphore adjacents sur la valeur des constantes de couplage hyperfins ^{1}J (PP). Ces résultats expérimentaux ont reçu confirmation à partir d'un calcul *ab initio* effectué sur le diphosphanne P_2H_4 (6).

Cependant d'autres travaux portant sur des diphosphannes substitués par des groupes alkyle d'encombrement croissant ont montré que les modifications d'angle des liaisons de valence autour de l'atome de phosphore pouvaient jouer un rôle important pour expliquer les fortes variations observées sur la valeur des couplages ^{1}J (PP) [(7), (8)].

Il serait utile de connaître l'importance relative de ces deux facteurs, orientation des liaisons au niveau du phosphore et modification des angles de valence sur la valeur du couplage ^{1}J (PP), en particulier pour l'étude de la stéréochimie des diphosphannes. Afin d'obtenir des données supplémentaires sur ce point nous avons entrepris l'étude du spectre de RMN d'autres cyclopolyphosphannes qui portent au niveau du phosphore des substituants d'encombrement croissant.

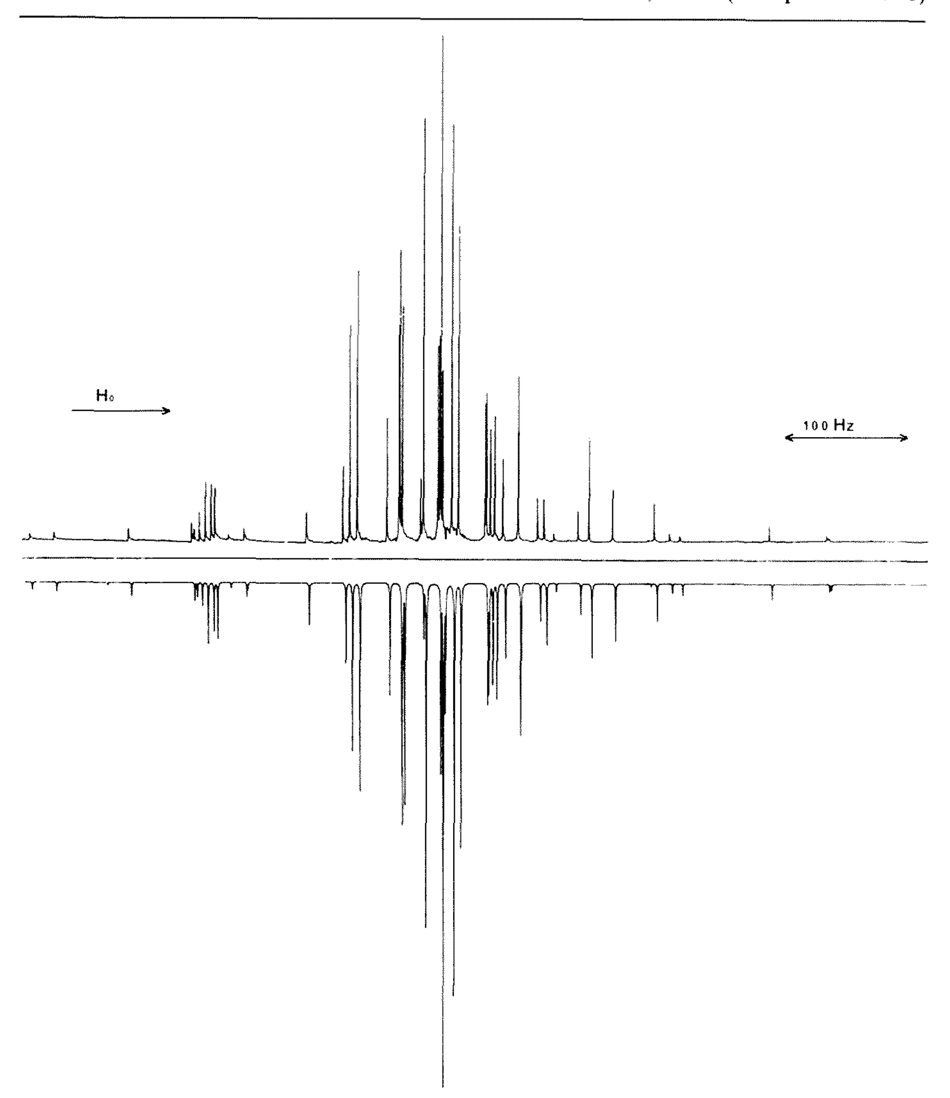
Nous rapportons ici les résultats de l'analyse faite sur le pentaéthylcyclopentaphosphanne $(CH_3CH_2P)_5$. Il a été préparé par action de $CH_3CH_2PCl_2$ sur la tournure de magnésium dans le THF et distillation du mélange brut obtenu entre 200 et 300°C (9). Le distillat brut

TABLEAU

Valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage J (PP) *dans le pentaéthylcyclopentaphosphanne en solution dans le benzène.* Les valeurs correspondantes des couplages pour le pentaméthylcyclopentaphosphanne (3 b) sont indiqués entre parenthèses.

	Déplacements chimiques (*)			Constantes de couplage (Hz)					
	δ (P1)	δ (P2,5)	δ (P3,4)	$J_{1,2}$ / $J_{1,5}$	$J_{1,4}$ / $J_{1,3}$	$J_{2,5}$ / –	$J_{2,4}$ / $J_{3,5}$	$J_{2,3}$ / $J_{4,5}$	$J_{3,4}$ / –
P1, P2, P3, P4, P5	19,8	14,5	13,9	−260 (−248,6)	22,5 (23,3)	−4,0 (−3,6)	−9,1 (−8,1)	−245,2 (−236,4)	−318,1 (−310,3)

(*) Les déplacements chimiques sont donnés en parties par million comptés négativement à champ fort d'une solution H_3PO_4 (85%).



Spectre ^{31}P découplé du proton du pentaéthylcyclopentaphosphanne. La partie supérieure représente le spectre expérimental, la partie inférieure le spectre calculé. Le spectre a été enregistré à *40,5 MHz* en mode transformé de Fourier.

collecté entre 90 et 120°C, sous un vide de 10^{-1} Torr est un mélange de proportion 40 : 60 de tétracyclophosphanne et pentacyclophosphanne ([5]) et de traces de cyclotriphosphanne ([10]). Cependant des échantillons conservés quelques jours à température ordinaire évoluent pour ne plus montrer que le cyclopentaphosphanne $(CH_3CH_2P)_5$ qui est donc l'espèce thermodynamiquement la plus stable.

Le spectre RMN ^{31}P [^1H] a été identifié comme un spectre AA'BB'C et analysé (*fig.*) à l'aide d'expériences d'irradiation sélective de faible puissance (tickling) qui permettent d'identifier les raies du système symétrique et du système antisymétrique ([3b]). Les para-

mètres finaux du système AA'BB'C ont été obtenus, après itération à l'aide du programme Lacoon III. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont figurés dans le tableau.

Les résultats figurés dans le tableau montrent que les constantes de couplage J (PP) obtenues sur $(CH_3P)_5$ et $(C_2H_5P)_5$ sont très voisines. On notera que les écarts entre les couplages ^1J (PP) homologues sont pratiquement tous du même ordre de grandeur ($\sim$ 10 Hz), l'écart le plus faible étant toutefois observé dans le cas où les substituants au niveau des atomes de phosphore adjacents sont en disposition *cis*. Les différences observées ici demeurent très faibles comparées à celles obtenues par passage de $(CH_3)_4P_2$ [^1J (PP) = 179 Hz] à $(C_2H_5)_4P_2$ [^1J (PP) = 225 Hz] ([7]).

Dans le cas de cyclomonocarbaphosphannes [$(PR)_4CH_2$], R = CH_3, C_2H_5, qui peuvent exister sous plusieurs configurations différentes on observe des différences un peu plus importantes entre les valeurs des constantes ^1J (PP) homologues ([11]), mais ces différences restent faibles par rapport à celles observées dans les diphosphannes ([7]).

Nos résultats et ceux obtenus par M. Baudler et coll. ([11]) suggèrent donc que dans les cyclopentaphosphannes le facteur « orientation relative des substituants » a une influence plus importante que le facteur « angle de liaison » au niveau du phosphore sur la valeur des couplages ^1J (PP).

Les valeurs des constantes de couplage ^2J (PP) se classent dans le même ordre dans $(PCH_3)_5$ et $(PC_2H_5)_5$. On notera en particulier que la valeur absolue du couplage est inférieure quand les substituants R portés par les atomes de phosphore du fragment P-P-P adoptent une orientation *trans-trans* $J_{(2,5)}$ que lorsqu'ils adoptent une orientation *trans-cis* $J_{(2,4)}$; $J_{(5,3)}$. Il est toutefois difficile de discuter des facteurs qui influent sur ces couplages qui se font à la fois des couplages ^2J et ^3J.

(*) Séance du 5 juin 1978.

([1]) Adresse actuelle : National Institute for Medical Research the Ridgeway Mill Hill Londres, NW7 1A, Angleterre.

([2]) Membre de l'Université scientifique et médicale de Grenoble.

([3]) (*a*) J. P. Albrand et D. Gagnaire, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 8530; (*b*) J. P. Albrand, D. Gagnaire et J. B. Robert, *ibid.*, 96, 1973, p. 6498.

([4]) J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire et J. B. Robert, *Mol. Phys.*, 31, 1976, p. 1021; J. P. Albrand, A. Cogne et J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.*, 42, 1976, p. 498.

([5]) J. P. Albrand, A. Cogne et J. B. Robert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 2600.

([6]) J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire et J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.*, 38, 1976, p. 521.

([7]) S. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker et M. Fild, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1974, p. 426; *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1976, p. 2144.

([8]) H. C. E. McFarlane et W. McFarlane, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Com.*, 1975, p. 582.

([9]) W. A. Henderson Jr, M. Epstein et F. S. Seichter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2462.

([10]) M. Baudler, B. Carlhohn, W. Böhm et G. Renschenbach, *Z. Naturforsch.*, B 31, 1976, p. 558.

([11]) M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloih et D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435, 1977, p. 21.

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Équipe de Recherche Associée, n° 674,
Département de Recherche Fondamentale,
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, 85 X, F 38041 *Grenoble Cedex, France.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude infrarouge et Raman des paires d'ions formées par les cyanates et les azides avec les cations alcalins dans le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de **Jean Rannou, Gérard Massé** et **Martial Chabanel,** transmise par M. Jean Barriol.

Les cyanates et les azides alcalins ont été étudiés en solution dans le DMSO par spectrométrie infrarouge et Raman. On observe dans tous les cas un équilibre entre ions libres et paire d'ions de contact. La formation de paire d'ions provoque un accroissement important des fréquences ν_1 et ν_3 de l'anion tandis que ν_2 n'est pratiquement pas modifiée. Les déplacements de fréquence décroissent régulièrement de Li^+ à Cs^+.

Alkali cyanate and azide solutions have been studied in DMSO *by infrared and Raman spectroscopy. In all cases an equilibrium between free ions and contact ion pairs is observed. Ion pairing causes a positive shift of* ν_1 *and* ν_3 *frequencies while* ν_2 *remains almost unchanged. The frequency shifts decrease regularly from* Li^+ *to* Cs^+.

L'association des ions pseudo-halogénures en solution organique peut être étudiée de façon commode par leur bande d'absorption dans le domaine 2 000-2 300 cm^{-1}. Cette bande est intense en infrarouge et située dans un domaine où la plupart des solvants sont transparents sous faible épaisseur. Les thiocyanates alcalins, en particulier LiSCN, se dissolvent dans de nombreux solvants aprotiques basiques, d'où des modes d'association variés selon la polarité du solvant [(1), (2)]. La solubilité des cyanates et des azides est généralement beaucoup plus faible, et n'est suffisante que dans des solvants très polaires comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N,N-diméthylformamide (DMF) ou l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).

TABLEAU

Fréquences de vibration (cm^{-1}) *des pseudo-halogénures en solution dans le diméthylsulfoxyde*

	Espèce. / Anion X	X^-	LiX	NaX	KX
ν_3	N_3	2 001	2 039 (+ 38)	2 024 (+ 23)	2 015 (+ 14)
	OCN	2 137	2 170 (+ 33)	2 159 (+ 22)	2 148 (+ 11)
	SCN ([b])	2 058	2 072 (+ 14)	2 066 (+ 8)	
ν_1	N_3	1 315	1 335 (+ 20)		
		1 245 (2 ν_2)	1 245 (2 ν_2)		
	OCN ([a])	1 196	1 218 (+ 22)	1 212 (+ 16)	1 204 (+ 8)
		1 283	1 304 (+ 21)	1 298 (+ 15)	1 290 (+ 7)
	SCN ([b])	735	765 (+ 30)	753 (+ 18)	745 (+ 10)

([a]) Doublet de Fermi; ([b]) En solution dans le DMF.
Les déplacements par rapport à l'ion sont indiqués entre parenthèses.

Dans ce travail le DMSO, ou le DMSO-d_6 pour la zone située vers 1 300 cm^{-1}, a généralement été utilisé. Les deux autres solvants cités présentent des caractéristiques moins favorables. Le DMF dissout mal les cyanates alcalins autres que celui de lithium. Ce dernier soluté est alors en grande partie sous forme d'associations supérieures à la paire d'ions; les fréquences ν_1 et ν_3 observées pour l'ion et la paire ont, à 1 cm^{-1} près, la même valeur

dans le DMF et dans le DMSO. Dans le HMPT les bandes des cyanates sont dédoublées, probablement à cause d'une interaction entre le groupe cyanate et le solvant. Les azides ne présentent pas cette particularité et ont sensiblement le même comportement que dans le DMSO.

L'attribution des bandes à l'ion NCO^- et aux paires a été effectuée par l'étude de l'effet de la concentration, et de l'addition de sels ayant un cation en commun, sur la hauteur des pics. La bande de l'ion se trouve à une position indépendante de la nature du cation. Dans le cas de l'ion cyanate son attribution a été confirmée par l'étude de solutions de cyanate de tétrabutylammonium. Les résultats obtenus avec les cations Li^+, Na^+ et K^+ sont rassemblés dans le tableau. Les valeurs obtenues précédemment pour les thiocyanates ([3]) ont également été indiquées pour comparaison. Lorsque les règles de sélection le permettent (cyanates), les fréquences ont été mesurées à la fois en infrarouge et en Raman.

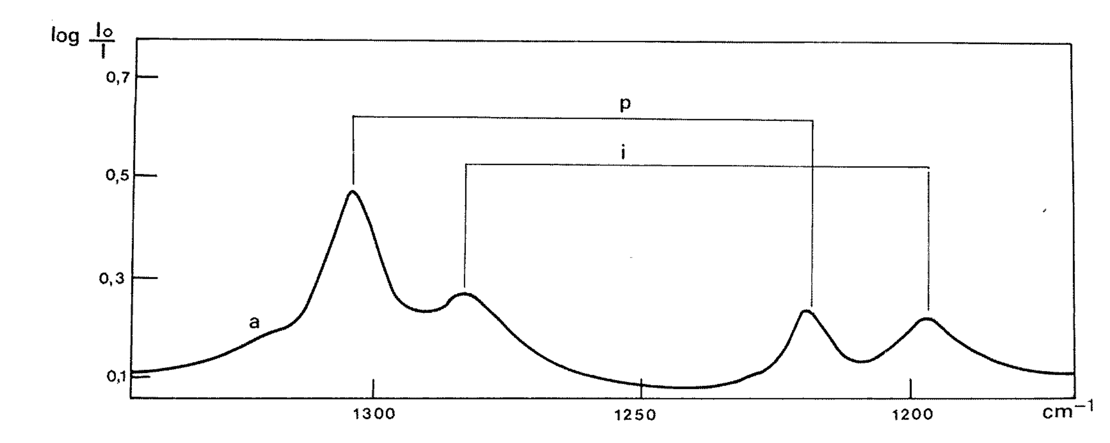


Fig. 1. — Spectre infrarouge de LiOCN 0,3 M dans le DMSO-d_6 dans la zone ν_1, $2\nu_2$ (épaisseur 0,25 mm : *i*, ion ; *p*, paire ; *a*, agrégat).

Dans le cas des cyanates la bande ν_1 est dédoublée par résonance de Fermi entre ν_1 et $2\nu_2$. La formation de la paire d'ions LiNCO se manifeste par l'apparition d'un doublet de Fermi fortement asymétrique (*fig.* 1), contrairement à celui observé pour l'ion, qui est pratiquement symétrique. On observe donc un transfert d'intensité vers la composante de plus haute fréquence, ce qui montre que la résonance de Fermi devient plus lâche. Ce résultat montre que la fréquence ν_1 se déplace plus que $2\nu_2$ lors de la formation de paire, d'où l'atténuation de la résonance de Fermi. A cause du transfert d'intensité le déplacement du centre de gravité du doublet est nettement plus important que celui de chacune des composantes. Il a été estimé à 35 cm^{-1} environ, alors qu'il n'est que de 22 cm^{-1} pour les composantes. Le dédoublement éventuel de la bande ν_2 située vers 620-630 cm^{-1} est difficile à mettre en évidence à cause de sa faible intensité et de la proximité d'une bande du solvant.

Selon les critères généralement admis ([4]), les paires d'ions qui ont été observées pour les cyanates sont du type isocyanate MNCO (liaison par l'azote), à cause de la forte augmentation de la fréquence ν_1. Cependant, les complexes de l'ion cyanate ont été moins étudiés que ceux de l'ion thiocyanate et ce résultat demanderait à être confirmé par d'autres méthodes.

Dans le cas des azides il n'y a pas de véritable résonance de Fermi, mais la bande 2 ν_2 est exaltée par la proximité de ν_1, si bien qu'on l'observe en Raman avec une intensité appréciable (*fig.* 2). Elle n'est pas dédoublée, contrairement à ν_1, ce qui indique que dans ce cas également la fréquence de déformation est peu affectée par la formation de paires d'ions. Pour les divers cations les déplacements de ν_3 sont sensiblement les mêmes pour les cyanates et pour les azides, ce qui s'explique par la similitude électronique et mécanique de ces ions. Ces déplacements sont bien plus importants que dans le cas des thiocyanates; ceci semble essentiellement dû au couplage mécanique considérable des deux vibrateurs. Dans le cas de l'ion N_3^-, système totalement couplé, l'augmentation des deux fréquences ν_1 et ν_3 montre qu'il y a accroissement de la somme $F_{11}+F_{22}$ des deux constantes de force longitudinales. Une interprétation plus détaillée semble difficile sans substitution isotopique, car les déplacements de fréquence calculés sont très sensibles à l'hypothèse faite sur la valeur de la constante d'interaction F_{12}.

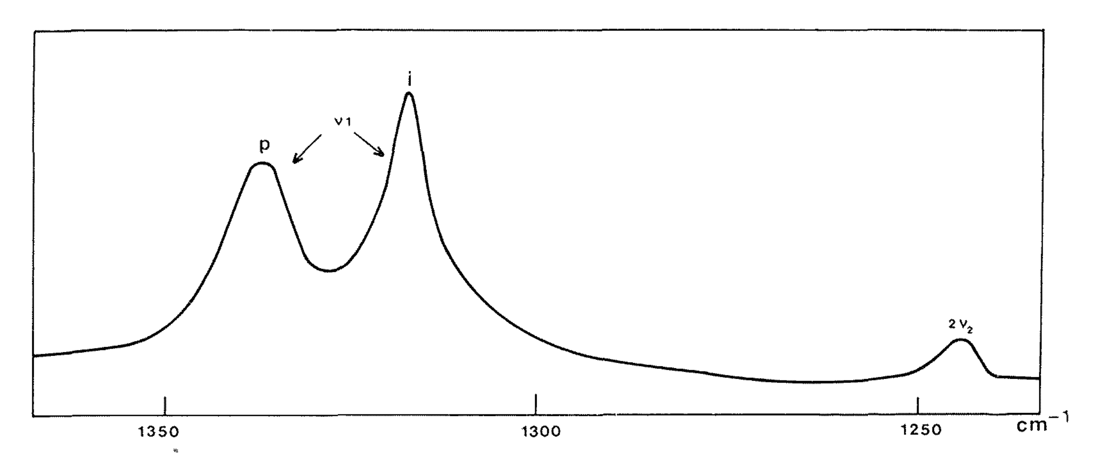


Fig. 2. — Spectre Raman de LiN_3 1,2 M dans le DMSO (*i*, ion; *p*, paire).

Les paires d'ions des cyanates sont nettement plus stables que celles des azides, au moins dans le DMSO. Ce résultat peut surprendre car il ne correspond pas à l'ordre de succession des pK des acides dans l'eau (3,5 pour HNCO et 4,7 pour HN_3).

Les écarts de fréquence ν_1 entre les diverses paires d'ions sont du même signe, et le plus souvent du même ordre de grandeur, que ceux que l'on observe entre les sels à l'état solide (5,6). Par exemple ν_1 (LiOCN) = 1 230 et 1 330 cm^{-1} et ν_1 (KOCN) = 1 207 et 1 300 cm^{-1}. Les différences de fréquence entre Li et K sont bien du même ordre de grandeur que dans les paires d'ions (tableau). L'effet polarisant du cation donne à peu près le même résultat bien que la structure soit très différente à l'état solide. Dans ce dernier cas la fréquence ν_2 dépend également très peu du cation. L'accord entre les variations de ν_3 à l'état solide et dans les paires d'ions est moins bon que pour les deux autres modes de vibration.

Le déplacement de fréquence varie régulièrement en fonction de la taille du cation. Il ne varie pas de façon linéaire en fonction de $1/r^n$, r étant le rayon de Pauling du cation. Cependant, si l'on porte ν_3 des cyanates en fonction de log r, on obtient une relation linéaire pour

l'ensemble des cations alcalins (*fig.* 3). Ce résultat ne saurait correspondre à une interprétation simple, mais il indique qu'un cation de charge $+e$ et de rayon supérieur à 2 Å environ ne perturberait pas de façon appréciable la fréquence ν_3 de OCN^-. Il est remarquable que

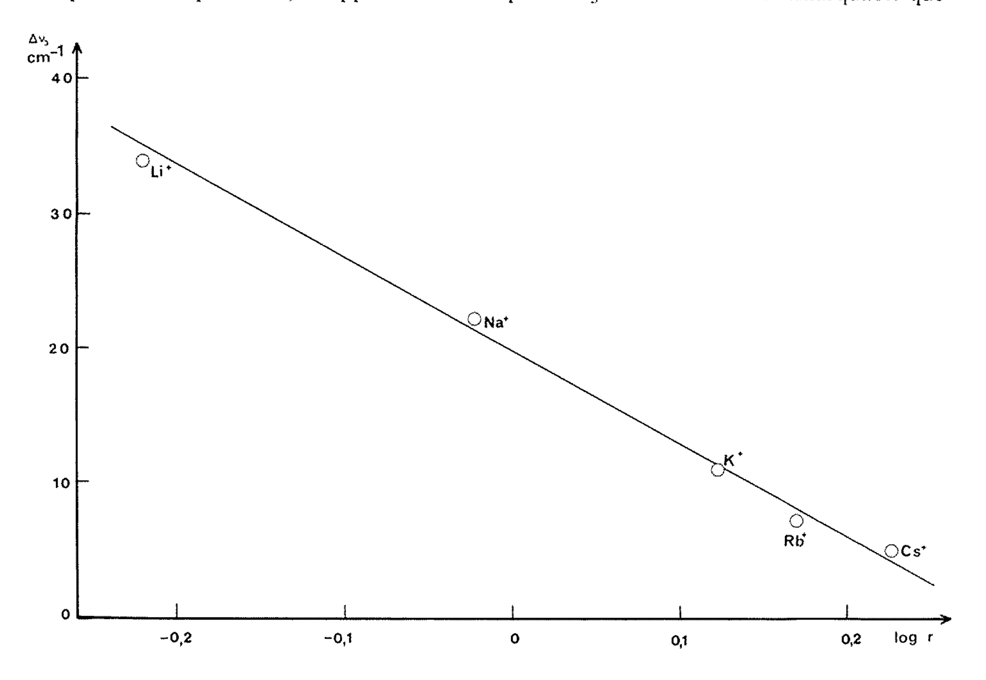


Fig. 3. — Variation du déplacement de fréquence entre l'ion cyanate et les paires en fonction du rayon de l'ion.

les paires d'ions donnent des pics bien séparés de celui de l'ion libre même dans le cas du césium. Ceci est dû à un certain nombre de circonstances favorables : sensibilité de la fréquence ν_3 à l'association, finesse des bandes et stabilité des paires. Ainsi, même pour de gros cations peu polarisants comme Cs^+, les paires d'ions de contact sont des entités chimiques spectroscopiquement aussi bien définies que n'importe quelle molécule ou complexe.

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) C. Ménard, B. Wojtkowiak et M. Chabanel, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 81, 1972, p. 241.
(2) D. Ménard et M. Chabanel, *J. Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 1081.
(3) D. Paoli, M. Luçon et M. Chabanel, *Spectrochim. Acta* (sous presse).
(4) A. H. Norbury, *Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, 17, 1975, p. 254.
(5) M. Quastlerova et Z. Valtr, *Chem. Zvesti*, 20, 1966, p. 795.
(6) L. Kahovec et K. W. F. Kohlrausch, *Monatsh.*, 77, 1947, p. 180.

Laboratoire de Spectrochimie des Ions,
Chemin de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation de gels tridimensionnels par réticulation anionique et radicalaire du méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle.* Note (*) de

Rouzi Okasha et **Gérard Hild,** transmise par M. Georges Champetier.

Le méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle a été préparé par action d'un mélange de triméthylchlorosilane et d'hexaméthyldisilazane sur le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. La réticulation de ce monomère s'effectue de manière satisfaisante en présence de diméthacrylate d'éthylène aussi bien par copolymérisation séquencée anionique que par voie radicalaire. L'hydrolyse ménagée acide des gels obtenus a été réalisée.

Trimethylsilyloxyethylmethacrylate was synthesized starting from hydroxy-2 ethylmethacrylate. This monomer is polymerizable anionically as well as by free radical processes. Model networks have been made using anionic blockcopolymerization of this monomer with ethylene dimethacrylate. Free radical crosslinking was also achieved with the same monomer. After acid hydrolysis, the polymers and networks have gained their hydrophilicity back.

Différentes méthodes de synthèse ont été mises au point, dans notre laboratoire, qui permettent d'accéder à des réticulats-modèle de type anionique aussi bien qu'à des réseaux polymériques préparés par des processus radicalaires.

Les premières études concernent la copolymérisation séquencée anionique du styrène et du divinylbenzène (DVB) [(1), (2)]. Les réticulats obtenus sont caractérisés par la longueur quasi-constante des éléments linéaires compris entre deux nœuds successifs. Ce fait implique la possibilité de déterminer à l'avance la microporosité du réseau (3). Ces travaux se sont poursuivis par la réticulation d'autres monomères, et notamment de divers méthacrylates d'alkyle [(4)-(6)]. Dans ce dernier cas, le monomère bifonctionnel est le diméthacrylate d'éthylène (DME). Ces méthodes conduisent à des réticulats dont l'homogénéité est satisfaisante. Cependant il faut noter que la fonctionnalité moyenne des nœuds est difficilement accessible (6) et surtout que les propriétés mécaniques des matériaux correspondants restent médiocres.

Récemment, nous avons mis au point la synthèse de réticulats de méthacrylates de (diméthyl-2.2-dioxolanne-1.3 yle-4) méthyle et de (diméthyl-2.2-dioxolanne-1.3 yle-4) oxa-3 butyle par copolymérisation radicalaire avec le DME comme agent de réticulation en présence de percarbonate de (terbutyl-4 cyclohexyle) comme amorceur (7). Si cette méthode conduit à des réticulats dont la structure est moins bien définie que leurs homologues préparés par voie anionique, leurs propriétés mécaniques sont satisfaisantes, que les gels soient préparés en masse ou en présence d'un solvant.

Dans la présente Note, il nous a paru intéressant d'étendre le champ d'application de ces méthodes, en recherchant des monomères pouvant conduire à des réticulats aussi bien par voie anionique que par un processus radicalaire. Le but recherché était double :

— éprouver les propriétés mécaniques des réticulats en fonction de leur méthode de synthèse;

— tenter d'obtenir des réticulats hydrophiles à maille contrôlée.

Afin d'atteindre ces objectifs, notre choix s'est porté sur le méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle :

$$CH_2{=}\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-Si\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

obtenu par blocage de la fonction alcool du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA).

L'utilisation du triméthylchlorosilane (TMCS) comme agent protecteur des fonctions alcool est bien connue, car on obtient ainsi un dérivé stable en milieu basique. De plus le produit correspondant s'hydrolyse aisément en milieu acide pour redonner l'alcool initial. Cependant il a été montré qu'en mélange avec l'hexaméthyldisilazane (HMDS) :

$$(CH_3)_3-Si-NH-Si-(CH_3)_3,$$

le TMCS est encore plus efficace [(8), (9)].

Nous avons choisi d'utiliser le mélange à parts égales de TMCS et de HMDS. La réaction a été conduite sous atmosphère inerte. A une solution d'HEMA distillé, diluée par un mélange d'éther et de benzène, en présence de pyridine, est ajouté goutte à goutte le mélange des deux réactifs de silylation. La réaction s'effectue à 0°C pendant 3 h et une agitation constante est maintenue pendant 24 h à température ambiante. Après élimination du chlorhydrate de pyridine et des produits volatils, une distillation sous vide conduit au produit attendu ($\acute{E}_{12}$ = 70°C). La pureté du méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle est mise en évidence par infrarouge, par RMN, par chromatographie en phase vapeur et elle est confirmée par analyse élémentaire.

La copolymérisation séquencée anionique de ce monomère avec le DME a été effectuée en milieu THF, à basse température et sous atmosphère d'argon. Le tétraphényldisodiobutane (qui résulte de la réaction du diphényl-1.1 éthylène sur le sodium en milieu THF) a été utilisé comme promoteur au lieu du tétramère disodique de l'α-méthylstyrène qui donne lieu à des réactions parasites au niveau des fonctions ester du monomère. Dans ces conditions, la prise en masse du milieu réactionnel s'effectue de manière satisfaisante et conduit à la formation de gels homogènes. Cependant l'extrême friabilité des matériaux obtenus rend impossible toute mesure de leurs propriétés mécaniques.

La copolymérisation radicalaire du méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle avec une faible proportion de DME (2 %) a aussi été effectuée. La réaction a été conduite soit en masse, soit en solution dans le THF en présence d'azobisisobutyronitrile (0,2 %) comme amorceur. Après dégazage du milieu réactionnel, elle s'effectue en deux temps : à 55°C pendant 3 h, puis à 65°C pendant 33 h, afin d'obtenir des taux de conversion élevés. Les réticulats obtenus sont homogènes, transparents et possèdent une remarquable tenue mécanique. Des mesures de compression uniaxiale permettent d'accéder à leur module d'élasticité.

Des résultats obtenus, il ressort que la polydispersité des chaînes « primaires » comprises entre deux nœuds est un facteur essentiel pour qu'un réticulat possède des propriétés mécaniques satisfaisantes. C'est le cas des gels radicalaires précédents et nous verrons (10) que ce phénomène est général.

D'autre part, nous avons réalisé l'hydrolyse ménagée acide (HCl ou H_2SO_4 dilué) des réticulats précédents. Pour les deux catégories de gels étudiés, l'hydrolyse est lente mais conduit bien à des matériaux de poly (HEMA) régénéré. Ceux-ci présentent une turbidité notable et un caractère friable très marqué. Néanmoins l'obtention de réticulats hydrophiles à maille contrôlée semble possible à partir des matériaux préparés par voie anionique. Ce point est important car il permet d'envisager des applications intéressantes dans le domaine biomédical : il est bien connu que les matériaux réticulés préparés à partir du méthacrylate de 2-hydroxy éthyle constituent des produits remarquablement biocompatibles [Ophtalmologie (11), Chirurgie orthopédique (12)].

Ces travaux sont en cours et feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 12 juin 1978.

(1) P. WEISS, G. HILD, J. HERZ et P. REMPP, *Makromol. Chem.*, 135, 1970, p. 249.
(2) G. BEINERT, A. BELKEBIR-MRANI, J. HERZ, G. HILD et P. REMPP, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 57, 1974, p. 27.
(3) G. HILD, D. FROELICH, P. REMPP et H. BENOIT, *Makromol. Chem.*, 151, 1972, p. 59.
(4) G. HILD et P. REMPP, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 3379.
(5) G. BEINERT, G. HILD et P. REMPP, *Makromol. Chem.*, 175, 1974, p. 2069.
(6) A. HAERINGER, G. HILD, P. REMPP et H. BENOIT, *Makromol. Chem.*, 169, 1973, p. 249.
(7) G. HILD, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 1947.
(8) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2495.
(9) S. W. LANGER, S. CONNELL et I. WENDER, *J. Org. Chem.* 23, 1958, p. 50.
(10) R. OKASHA, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1978.
(11) O. WICHTERLE et D. LIM, *Nature*, 185, 1960, p. 117.
(12) G. R. TAYLOR, T. C. WARREN, D. G. MURRAY et W. PRINS, *J. Surg. Res.*, 4, 1971, p. 401.

Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S.,
6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Application de la théorie de Zwanzig à la conductibilité électrique des ions monovalents dans l'héxaméthylphosphotriamide (HMPT) à 25°C.* Note (*) de **Jean-Claude Bollinger, Théophile Yvernault, Jean-Yves Gal** et **Françoise Persin,** présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul du rayon de la molécule d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) à 25°C, par la théorie des particules calibrées, nous a permis d'appliquer la théorie de Zwanzig au cas des ions monovalents dans ce solvant. Cette théorie semble décrire les résultats expérimentaux d'une façon satisfaisante; toutefois, elle conduit à reconsidérer l'exploitation des données conductométriques lorsqu'on étudie la solvatation des ions.

After the molecule radius of HMPT at 25°C has been calculated from the scaled particle theory, the Zwanzig equation is applied to the mobility of univalent ions in this solvent. Experimental results seem to be satisfactorily described by this equation; however, it is necessary to reconsider the use of conductometric data for the study of ion solvation.

Tenant compte de la superposition des forces de friction hydrodynamiques et diélectriques, la théorie de Zwanzig ([1]) décrit le déplacement d'un ion, positif ou négatif, supposé sphérique, dans un solvant considéré comme un continuum, par l'équation suivante ([2]) :

$$\lambda_i \eta = \frac{|z_i| e \mathcal{F}}{A_v \pi r_i + A_D [(z_i e)^2 / r_i^3] [(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \tau / \varepsilon_0 (2 \varepsilon_0 + 1) \eta]},$$

avec λ_i, conductibilité ionique équivalente limite ($\Omega^{-1} . cm^2 . mole^{-1}$) de l'ion i de charge z_i et de rayon cristallin r_i (cm); ε_0, constante diélectrique statique du solvant; ε_∞, sa constante diélectrique à fréquence infinie, égale à n_D^2 où n_D, indice de réfraction du solvant pur; η, viscosité dynamique du solvant (Po); τ, temps de relaxation diélectrique du solvant (s); $\mathcal{F} = 96\,486,6$ Cb ([3]); e, charge de l'électron.

Il convient de noter que le rayon pris en compte par Zwanzig est le rayon cristallin. Cela veut dire que, sans nier les phénomènes de solvatation, cet auteur suppose que les ions ne se déplacent pas en entraînant avec eux leur « sphère de solvatation », mais qu'ils la reconstituent de proche en proche. Ainsi, la théorie de Zwanzig aborde plutôt l'aspect *cinétique* des interactions ion-solvant ([4]) en considérant pour cas limites : le glissement parfait (slipping) pour lequel le temps de contact entre la molécule de solvant et l'ion est faible par rapport à la durée de son passage à proximité, et l'adhésion parfaite (sticking) où le temps de contact est grand par rapport au temps de passage; d'où l'introduction du terme de relaxation.

Pour les deux cas limites, les constantes A_v et A_D valent respectivement : 6; 3/8 (adhésion parfaite) et 4; 3/4 (glissement parfait).

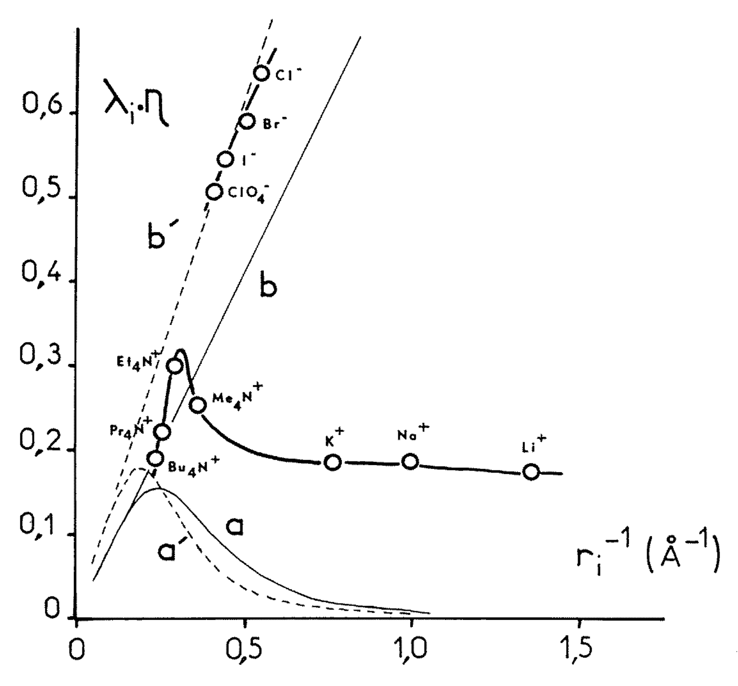
L'analyse sommaire de l'équation de Zwanzig montre que pour les gros ions le terme en r_i^{-1} est prépondérant, alors que ce sera le terme en r_i^{-3} pour les petits ions; cela conduit à prévoir un maximum pour les courbes $\lambda_i \eta = f(1/r_i)$. Lorsque le terme en r_i^{-1} est prépondérant, on retrouve la loi de Stokes : $\lambda_i \eta = |z_i| e \mathcal{F} / A_v \pi r_i$; le déplacement des ions est alors limité principalement par les forces de friction hydrodynamique. Dans le cas des petits ions, ces dernières deviennent progressivement négligeables devant les forces dues aux interactions diélectriques.

Dans cette Note, nous nous proposons de comparer la courbe $\lambda_i \eta = f(1/r_i)$ tirée des données conductométriques, mesurées pour divers ions monovalents en solution dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) à 25°C, avec les courbes théoriques calculées selon l'équation de Zwanzig.

Ne connaissant pas de valeur expérimentale pour le temps de relaxation diélectrique τ du HMPT, nous l'avons estimé par la formule de Debye :

$$\tau = 4\pi\eta r_s^3/KT$$

(K, constante de Boltzmann; T, température absolue) qui utilise également le modèle de la sphère dans un continuum. Nous avons calculé le rayon de la molécule du solvant



Relation de Zwanzig (*a*, *a'*) et loi de Stokes (*b*, *b'*) dans le HMPT à 25°C : *a*, *b*, adhésion parfaite; *a'*, *b'*, glissement parfait. 0, valeurs expérimentales.

($r_s = 3{,}36 \cdot 10^{-8}$ cm) à partir de la théorie des particules calibrées ([5]) en utilisant le coefficient de compressibilité du HMPT déterminé à 25°C par Dack et coll. ([6]). On obtient ainsi $\tau = 37{,}7 \cdot 10^{-11}$ s ce qui, avec les autres propriétés physiques du HMPT à 25°C ([7]) :

$$\varepsilon_0 = 29{,}6; \qquad n_D = 1{,}4564; \qquad \eta = 3{,}25 \cdot 10^{-2}\ \text{Po},$$

permet de tracer les courbes $\lambda_i \eta = f(1/r_i)$ pour les deux cas limites (*fig.*).

Sur la même figure, on a porté les valeurs expérimentales correspondant aux ions perchlorate, halogénures, alcalins ([8]) et ammoniums quaternaires ([9]), dans le HMPT à 25°C: les rayons cristallins des ions sont tirés des références ([10]) (alcalins, halogénures), ([11]) (ammoniums quaternaires) et ([12]) (perchlorate). La courbe expérimentale passe par un maximum puis tend vers une limite, ce qui correspond bien aux prévisions et au

comportement observé dans la plupart des solvants [13]. La théorie surestime cependant fortement (par un facteur 10 environ) l'ordre de grandeur des forces de friction diélectrique [14].

On peut remarquer également que, si la théorie ne distingue pas anions et cations, ceux-ci se comportent en fait différemment. Il est intéressant de distinguer les ions pour lesquels la part des forces hydrodynamiques est prépondérante; dans le HMPT à 25°C, c'est le cas des cations ammoniums quaternaires et des anions. Par contre, le déplacement des cations alcalins apparaît comme étant régi principalement par les forces de friction diélectrique.

Dans un prochain mémoire, nous exposerons l'ensemble de nos travaux sur les mesures conductométriques dans les mélanges eau-HMPT. Mais il est d'ores et déjà possible d'indiquer que les traitements classiques tentant d'exploiter les données conductométriques pour décrire la solvatation des ions sont mis en défaut par la théorie de Zwanzig, et ceci de deux façons : d'une part parce que Zwanzig considère que l'ion ne déplace pas sa sphère de solvatation, d'autre part parce qu'il n'est pas possible d'envisager un même mode de déplacement pour les gros et les petits ions. Plus particulièrement, le traitement — devenu classique — selon Robinson et Stokes [15] et ses modifications [16] apparaissent comme très discutables selon la théorie de Zwanzig.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 3625.
(2) R. Fernandez-Prini et G. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 239.
(3) W. F. Koch et H. Diehl, *Talanta*, 23, 1976, p. 509.
(4) J. Hubbard et L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, 67, 1977, p. 4850; J. B. Hubbard, *J. Chem. Phys.*, 68, 1978, p. 1649.
(5) N. Desrosiers et M. Lucas, *J. Phys. Chem.*, 78, 1974, p. 2367.
(6) M. R. Dack, K. J. Bird et A. J. Parker, *Aust. J. Chem.*, 28, 1975, p. 955.
(7) T. Fujinaga, K. Izutsu et S. Sakura, *Pure Appl. Chem.*, 44, 1975, p. 117.
(8) J. C. Bollinger, T. Yvernault, J. Y. Gal et F. Persin, *Can. J. Chem.*, 54, 1976, p. 3060.
(9) T. Fujinaga, K. Izutsu et S. Sakura, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1973, p. 191.
(10) T. C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1482.
(11) N. Desrosiers et J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 54, 1976, p. 3800.
(12) N. F. Halliwell et S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4603.
(13) R. L. Kay, D. F. Evans et M. A. Matesich, in *Solute-Solvent Interactions*, J. F. Coetzee et C. D. Ritchie, ed., Dekker, New York, 2, 1976.
(14) D. F. Evans, C. Chan et B. C. Lamartine, *J. Amer. chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6492.
(15) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2e édition, Butterworths, London, 1959, p. 120-126.
(16) E. R. Nightingale, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1381; D. S. Gill, *Electrochim. Acta*, 22, 1977, p. 491.

J.-C. B. et T. Y. : *Laboratoire de Chimie générale et analytique, U.E.R. des Sciences*, 123, *rue Albert-Thomas*, 87060 *Limoges Cedex;*
J.-Y. G. et F. P. : *Laboratoire de Chimie analytique, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon*, 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Fonctionnement de l'électrode à hydrogène et de l'électrode de verre dans le carbonate de propylène.* Note (*) de **Jean Talarmin, Maurice L'Her** et **Jacqueline Courtot-Coupez**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le fonctionnement de l'électrode à hydrogène et celui de l'électrode de verre ont été étudiés en présence d'acide trifluorométhanesulfonique et de divers couples acide-base dans le carbonate de propylène. Le manque de précision sur l'étalonnage de l'électrode à hydrogène ($\pm 0,3$ pH) est dû à la présence d'eau résiduelle dans le milieu. Le domaine de pH actuellement exploré est voisin de vingt unités, la limite n'ayant pas été atteinte vers les milieux basiques. Les constantes d'acidité de quelques couples HB^+/B ont été calculées.

The response of hydrogen and glass electrodes has been studied in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and various acid-base couples in propylene carbonate. The response of hydrogen electrode parallels that of the glass electrode fairly closely. Both are suitable for protometry. The lack of precision ($\pm 0,3$ pH) *in the calibration of these two electrodes is due to the water content of the purified solvent. A practical acidity range of approximatively* 20 pH *units has been investigated. Acidity constants of some* HB^+/B *couples have been evaluated.*

Le carbonate de propylène est un milieu intéressant pour la réalisation de réactions d'oxydo-réduction ou de formation de complexes ([1]). Les études concernant l'acidité dans ce solvant sont encore peu nombreuses [([1])-([6])]. Kolthoff, Fujinaga et coll. ([5]) ont démontré le fonctionnement correct de l'électrode de verre pour des pH supérieurs à 5. L'électrode à hydrogène n'a été étudiée que dans certains milieux très acides et anhydres ($HSbCl_6$, HSO_3F, $H_2S_2O_7$) où elle n'est pas indicatrice de l'activité du proton, le potentiel étant imposé par un système mixte de l'hydrogène et du soufre (VI) ou de l'antimoine (V) ([1]). Par contre, en présence d'acides de nature différente (HSO_3CH_3, HSO_3CF_3) l'électrode paraît être indicatrice de l'activité du proton. Récemment, la publication d'un autre travail concernant l'utilisation de l'électrode à hydrogène dans le carbonate de propylène a été annoncée ([7]), sans aucune indication sur les conditions opératoires et les résultats obtenus.

Dans le but de compléter la connaissance des phénomènes relatifs à l'acidité dans ce solvant, nous nous sommes attaché à résoudre le problème de l'étalonnage de l'électrode à hydrogène et à étudier le fonctionnement de l'électrode de verre.

FONCTIONNEMENT DE L'ÉLECTRODE A HYDROGÈNE ET DE L'ÉLECTRODE DE VERRE. — Les titrages potentiométriques de diverses bases par l'acide trifluorométhanesulfonique semblent attester le bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans le carbonate de propylène. Les potentiels obtenus sont stables et reproductibles.

Les valeurs des potentiels des différents tampons et les pentes des transformées logarithmiques des courbes de titrage, suivies par potentiométrie à l'électrode à hydrogène et à l'électrode de verre, sont rassemblées dans le tableau. Les bases utilisées ont été choisies en raison de leur comportement dans l'acétonitrile où elles ne sont soumises à aucune homoconjugaison [([8]), ([9])]. Nous avons vérifié qu'il en était de même dans le carbonate de propylène.

La comparaison de la réponse de l'électrode de verre à celle de l'électrode à hydrogène (*fig.*) conduit à une droite de pente 1,01; les deux électrodes semblent donc bien répondre au même phénomène et leurs potentiels sont reliés au pH des solutions par une relation linéaire de même pente.

Le fonctionnement correct des deux électrodes ainsi mis en évidence, la détermination du potentiel normal de l'électrode à hydrogène permet l'établissement d'une échelle générale d'acidité dans le carbonate de propylène par titrages acide-base.

TABLEAU

Fonctionnement de l'électrode à hydrogène et de l'électrode de verre dans le carbonate de propylène pK_A des couples acide-base utilisés

Base	E_{H_2} Pente (V/log)	E_{H_2} E_{Tampon} (V)	E_{Verre} Pente (V/log)	E_{Verre} E_{Tampon} (V)	pK_A ±0,3
Diphénylamine	0,061	−0,389	0,058	0,232	7,6
p-chloraniline	0,062	−0,613	0,064	0,006	11,4
Aniline	0,060	−0,671	0,062	−0,058	12,4
Diphényl-1,3-guanidine	0,060	−1,085	0,058	−0,474	19,4
o-toluidine	0,062	−0,668	–	–	12,5
Picrate de tétrabutyl-ammonium	–	–	0,065	−0,002	11,3 [9,29 ([5])]

INFLUENCE DE L'EAU SUR LES MESURES. — La tentative de calcul du potentiel normal à partir de solutions titrées d'acide trifluorométhanesulfonique a montré la prépondérance du rôle joué par l'eau résiduelle dans les phénomènes d'acidité au sein de ce solvant.

Des titrages conductimétriques de solutions d'acide HSO_3CF_3 par l'eau sont réalisables. Ils permettent la détermination de la concentration en eau et révèlent, outre l'existence de H_3O^+, la présence de complexes supérieurs eau-proton tels que $H(H_2O)_2^+$ et $H(H_2O)_3^+$ dont l'étude est actuellement en cours. L'étude conductimétrique de la dissociation de $H_3OSO_3CF_3$ (hydrate de l'acide trifluorométhanesulfonique) fait apparaître un comportement d'électrolyte partiellement associé, la constante de l'équilibre

$$H_3OSO_3CF_3 \rightleftarrows H_3O^+ + SO_3CF_3^-,$$

ayant été trouvée égale à $10^{-1,7}$.

Par ailleurs, les premiers résultats de l'étude de l'acidité du cation H_3O^+ ($pK_A \sim 5,5$) montrent que sa dissociation selon

$$H_3O^+ \rightleftarrows H^+ + H_2O,$$

ne devrait avoir que peu d'influence sur l'acidité de solutions relativement concentrées ($C_{HSO_3CF_3} \sim 10^{-1}$ M) d'acide trifluorométhanesulfonique.

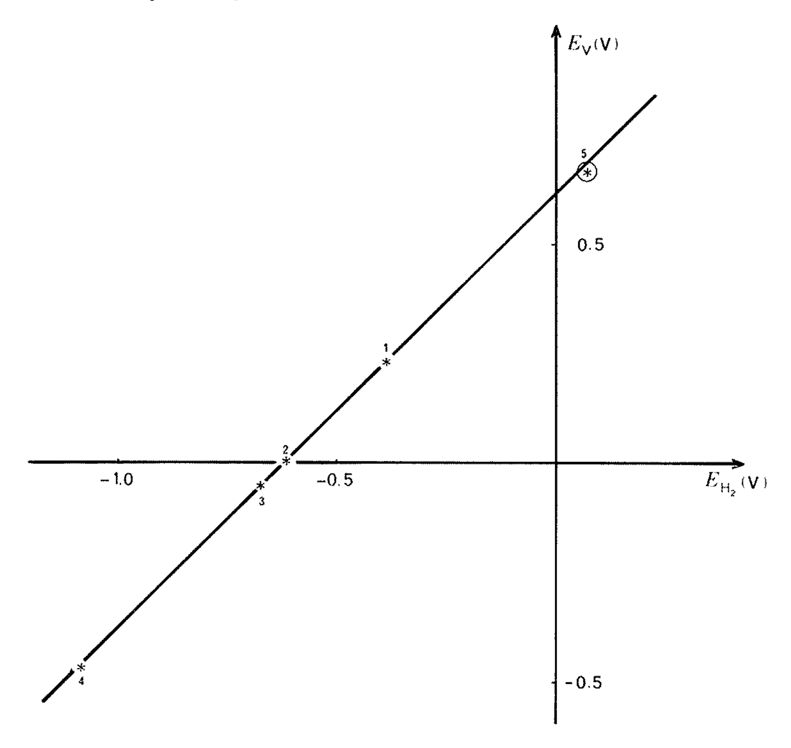
ÉTALONNAGE DE L'ÉLECTRODE A HYDROGÈNE. — A partir de la valeur du potentiel pris par une électrode plongeant dans une solution titrée d'acide trifluorométhanesulfonique, il est possible de réaliser son étalonnage. Dans le calcul de la concentration du proton, nous avons retenu la valeur $pK_D = 1,7$ relative à la dissociation du trifluorométhanesulfonate d'hydronium provenant de la protonation de l'eau résiduelle du solvant. En effet, malgré les précautions prises lors de la purification du carbonate de propylène, la concentration en eau résiduelle est toujours voisine de 10^{-2} M dans les solutions d'acide HSO_3CF_3. Nous avons par ailleurs utilisé la détermination conductimétrique $K_A = 10^{-2,2}$ ([4]) de la constante d'acidité de HSO_3CF_3 et supposé une réponse conforme à la théorie pour les deux électrodes, c'est-à-dire une variation du potentiel de 59,2 mV par unité de pH.

La moyenne des résultats obtenus conduit à la valeur

$$E^0_{H_2} = (0,072 \pm 0,020) \text{ V},$$

l'électrode de référence étant constituée de la demi-pile Pt/ferrocène 10^{-2} M, picrate de ferricinium 10^{-2} M, perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M.

Le point 5 de la figure est obtenu à l'aide du E^0 de l'électrode à hydrogène et de la force électromotrice de la pile comprenant l'électrode de verre utilisée.



Comparaison du fonctionnement de l'électrode à hydrogène et de l'électrode de verre dans le carbonate de propylène. 1, tampon diphénylamine-ion diphénylaminium; 2, tampon *p*-chloraniline-ion *p*-chloranilinium; 3, tampon aniline-ion anilinium; 4, tampon diphénylguanidine-ion diphénylguanidinium; 5, $E^0_{H_2}$, f. e. m. standard de la pile électrode de référence-électrode de verre.

L'imprécision sur la détermination du potentiel normal de l'électrode à hydrogène peut être attribuée à une erreur sur la mesure de la concentration des espèces dans ces solutions peu tamponnées et à l'absorption d'eau par les solutions d'acide lors du barbotage de l'hydrogène (le gaz est déshydraté par passage dans un serpentin plongé dans de l'azote liquide). L'amélioration de la détermination de $E^0_{H_2}$ nécessite une diminution de la teneur en eau résiduelle du milieu, ce que nous nous efforçons de réaliser.

Néanmoins, les résultats actuellement obtenus permettent l'évaluation des constantes des couples acide-base utilisés (tableau). L'incertitude dont est entaché l'étalonnage de l'électrode à hydrogène limite à 0,3 unité la précision sur la détermination de ces pK_A.

Conclusion. — L'ensemble de nos résultats confirme la possibilité d'utiliser l'électrode à hydrogène ou l'électrode de verre pour établir une échelle d'acidité dans le carbonate de propylène. L'étendue du domaine de pH actuellement exploré est de l'ordre de vingt unités

et la limite n'a pas été atteinte du côté des milieux basiques. Il est probable que c'est la décomposition du solvant en milieu très basique qui limitera le domaine d'acidité pratiquement utilisable.

Nous poursuivons actuellement l'étude des formes protonées de l'eau et cherchons à améliorer la qualité de la détermination du potentiel normal de l'électrode à hydrogène en abaissant la teneur en eau résiduelle du solvant.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) M. L'Her, *Thèse*, numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 7888, Brest, 1973.
(2) M. L'Her et J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, 48, 1973, p. 265.
(3) J. Talarmin, M. L'Her et J. Courtot-Coupez, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 121.
(4) J. Talarmin, M. L'Her et J. Courtot-Coupez, *J. Chem. Res.*, 1977, (M), 0327-0372.
(5) K. Izutzu, I. M. Kolthoff, T. Fujinaga, M. Hattori et M. K. Chantooni Jr., *Anal. Chem.*, 43, 1977, p. 503.
(6) T. Fujinaga et J. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, 85, 1977, p. 185.
(7) T. V. Lipets, M. A. Timachev et M. A. Sprygina, *Termodinamika*, Kinetika Khim. Protsessov, 1976, p. 8-11. T. V. Lipets, M. A. Timachev, M. A. Sprygina, *Chemical Abstracts*, 87, (7), 1977, p. 406; 108451 h.
(8) J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan et G. P. Cunningham, *Talanta*, 11, 1964, p. 93.
(9) J. F. Coetzee et G. R. Padmanabhan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1966, p. 5005.

Laboratoire de Chimie analytique, E.R.A., C.N.R.S. 677,
Université de Bretagne occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés oxydantes de l'acide fluorosulfurique.* Note (*) de **Anne Jobert-Pérol, Michel Herlem, Francis Bobilliart** et **André Thiébault,** présentée par M. Gaston Charlot.

HSO_3F oxyde les alcanes en ions carbénium avec réduction concomitante de l'acide en SO_2. Aucune trace d'hydrogène n'ayant été décelée, et H_2 ne réduisant pas HSO_3F, l'acide fluorosulfurique est donc oxydant par son soufre au degré d'oxydation +VI.

The oxidising agent producing carbenium ions when HSO_3F *reacts on alkanes, has been found to be sulfur at the oxidation state* +VI *rather than the protons.*

L'acide fluorosulfurique ([1]) HSO_3F est un composé qui peut être oxydant non seulement par son proton, mais aussi par le soufre qui est au degré d'oxydation +VI, tout comme l'acide sulfurique ([2]) dont il est issu par substitution d'un atome de fluor à un groupement hydroxyle.

Propriétés oxydantes par le trioxyde de soufre présent en excès. — A cause de la faible valeur de sa chaleur de formation à partir de HF et SO_3 ([3]) l'acide fluorosulfurique est partiellement décomposé en ses éléments constitutifs et l'équilibre :

$HSO_3F \rightleftarrows SO_3 + HF$ (1) a lieu avec $K = 10^{-8}$ M ([3]) à température ordinaire; à son point d'ébullition (+162°C sous une atmosphère) 0,007 mole de SO_3 et de HF sont en équilibre avec une mole d'acide ([3]).

La méthode de purification de HSO_3F la plus souvent préconisée ([6]) est la distillation dans un appareil en verre : elle entraîne un enrichissement de ce composé en trioxyde de soufre du fait de la disparition de HF libre qui attaque les parois ([3]). Cet enrichissement en SO_3 est évidemment fonction de la vitesse de distillation, qui ne doit donc pas être trop lente.

Bien que le point de congélation de HSO_3F soit relativement bas [−89°C ([5]), ([6])] un dosage cryoscopique ([7]) a été décrit qui permet de déterminer la pureté de l'acide et donc notamment l'excès de SO_3 (qui conduit à la formation de HS_2O_6F).

Cette méthode nous semblant assez difficile à mettre en œuvre, nous proposons un titrage ampérométrique de SO_3 en excès dans HSO_3F.

SO_3 en solution dans HSO_3F étant électro-actif à une électrode de platine ([11]), il est facile de mettre en œuvre un tel titrage, d'autant plus que l'acide pur est suffisamment conducteur ce qui évite l'addition d'un électrolyte. La neutralisation de SO_3 peut se faire directement par HF ou indirectement, ce qui est plus commode, par NaF. Dans ce dernier cas l'addition de NaF, qui est une base forte, donne lieu à la réaction $NaF + HSO_3F \rightarrow HF + NaSO_3F$ (2). C'est le fluorure d'hydrogène ainsi libéré qui neutralise SO_3. Il faut donc opérer vers 0°C afin d'éviter le départ de HF.

Pour réaliser ce titrage, une référence constituée d'un simple fil de platine convient parfaitement et il suffit de suivre la décroissance de la hauteur de la vague en réduction de SO_3 sur platine poli.

D'une manière générale nous avons trouvé dans le cas où l'on bidistille HSO_3F un excès de trioxyde de soufre de l'ordre de 10^{-1} M. Cette méthode de purification est en effet la plus efficace pour retirer H_2SO_4, impureté toujours présente avec SO_3 due à une réaction d'hydrolyse de HSO_3F par l'humidité [([4]), ([5])].

Oxydation des alcanes par l'acide fluorosulfurique; espèce responsable : H^+ ou $S(+VI)$? La mise en contact de HSO_3F pur [$H_0 = -15$ ([12])] avec les alcanes conduit à l'oxydation chimique de ces composés [([8]), ([9]) et ([10])] en ions carbénium R^+ responsables des

transformations des hydrocarbures saturés, transformations qui correspondent à l'isomérisation, au craquage ou à la polymérisation du produit de départ. Ces réactions ont lieu également en milieu basique ([10]) : 1 M de $NaSO_3F$ [$H_0 = -11$ ([12])] de même acidité que H_2SO_4 pur ([12]). Les vitesses sont un peu moins élevées — environ 5 fois moins — qu'en milieu neutre alors que l'activité du proton a diminué d'un facteur 10^4 ([10]). Cela nous a incités à rechercher très précisément quel était l'agent oxydant.

Si le proton était l'agent oxydant selon la réaction invoquée par Olah et coll. ([13]) : $RH + H^+ \rightleftarrows R^+ + H_2$ (3), on devrait pouvoir caractériser H_2 dans les produits formés, même si cette réaction est équilibrée. Toutes nos tentatives d'analyse par chromatographie en phase vapeur ont été négatives, alors qu'en introduisant un volume de H_2 de 1 ml sous 1 atm. dans un réacteur en verre de 100 ml ne contenant que 5 ml de *n*-pentane et 25 ml de HSO_3F, il était possible de caractériser et de doser H_2, ce gaz restant en concentration constante, même pour des temps de contact des réactifs très longs. Par ailleurs, il était possible de caractériser des dégagements importants de SO_2 et de HF.

Tout ceci nous a amenés à conclure que le proton n'est pas l'agent oxydant et que c'est le soufre au degré d'oxydation +VI qui oxyde les alcanes en se transformant en soufre au degré d'oxydation +IV (SO_2) et à proposer pour la création d'un ion carbénium R^+ à partir de RH et HSO_3F l'équation suivante :

$$RH + 3\,HSO_3F \rightleftarrows R^+ + FSO_3^- + H_2SO_4 + 2\,HF + SO_2 \quad (4).$$

Remarque. — La réduction de HSO_3F par H_2 bien que possible thermodynamiquement ([14]) selon :

$$\underset{(2x-186)}{2\,HSO_3F} + \underset{O}{H_2} \leftrightarrows \underset{(2x-71)}{2\,HF} + \underset{(-77)}{SO_2} + \underset{(-194)}{H_2SO_4} \quad (5)$$

avec $\Delta H = -41$ kcal.

n'a pas été observée même sous $pH_2 = 80$ bar.

Dosage de HSO_3F dans les mélanges H_2SO_4-HSO_3F. — Puisque l'acide sulfurique se forme dans des réactions telles que la réaction (4), il était intéressant de chercher à doser HSO_3F dans les mélanges H_2SO_4-HSO_3F. Un dosage très simple et d'une bonne précision consiste à comparer en RMN du noyau ^{19}F la surface du signal unique du fluor dû à HSO_3F, dans les mélanges HSO_3F-H_2SO_4, à la surface du signal du fluor dans HSO_3F pur, surface mesurée en utilisant le même tube.

Ce dosage éprouvé sur des mélanges $HSO_3F - H_2SO_4$ de composition connue a été utilisé pour analyser la phase acide après réaction sur le *n*-pentane sous une pression d'hydrogène de 42 bar : ceci, afin de réaliser la réaction $R^+ + H_2 \rightleftarrows RH + H^+$ et de transformer FSO_3^- en acide ([10]). Avant dosage cette phase acide était débarrassée de HF et de SO_2 par tirage sous vide, jusqu'à ce que tout bouillonnement cesse : cela dans le but d'éviter que l'équilibre :

$$H_3O^+ + FSO_3^- \rightleftarrows HF + H_2SO_4 \quad (6)$$

ne s'établisse [$K = 0{,}1$ à $+25°C$ ([5])].

Conclusion. — HSO_3F pur malgré son niveau d'acidité élevé n'est pas oxydant, vis-à-vis des alcanes, par ses protons, mais par le soufre (au degré d'oxydation +VI) et se comporte ainsi d'une manière unique parmi les acides HF, CF_3SO_3H, etc., permettant d'obtenir des milieux superacides par addition de SbF_5.

(*) Séance du 12 juin 1978.

([1]) Pour la nomenclature consulter le supplément du *Bull. Soc. chim. Fr.*, février 1975, p. 23.

([2]) *Nouveau traité de Chimie minérale*, 13, p. 1373 à 1375, Masson, Paris, 1961.

([3]) G. W. RICHARDS et A. A. WOOLF, *J. Chem. Soc.* (A), 1967, p. 1118.

([4]) A. A. WOOLF, *J. Chem. Soc.* (A), 1954, p. 2840.

([5]) R. J. GILLESPIE, J. B. MILNE et J. B. SENIOR, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1233.

([6]) R. J. GILLESPIE, *Accounts of Chem. Res.*, 1, 1968, p. 202.

([7]) R. J. GILLESPIE, J. B. MILNE et R. C. THOMSON, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 468.

([8]) F. BOBILLIART, A. THIEBAULT et M. HERLEM, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1485.

([9]) F. BOBILLIART, *Thèse d'Université*, Paris, 1975.

([10]) A. PÉROL, *D.E.A. Chimie Analytique*, Paris, 1977.

([11]) J. BADOZ-LAMBLING, M. HERLEM, A. THIEBAULT et G. ADHAMI, *Anal. Lett.*, 5, 1972, p. 305.

([12]) R. J. GILLESPIE et T. E. PEEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 5173.

([13]) *Voir* par exemple : G. A. OLAH, Y. HALPERN, J. SHEN et Y. K. MO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4960.

([14]) J. W. LARSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 4379.

Laboratoire de Chimie analytique générale, associé au C.N.R.S., L.A. 28,
10, *rue Vauquelin*, 75005 *Paris*.

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE. — *Réduction duplicative de cétones benchrotréniques par les complexes du titane de bas degré d'oxydation.* Note (*) de **Jack Besançon** et **Jean Tirouflet**, Correspondant de l'Académie.

Les cétones benchrotréniques [$Cr(CO)_3(C_6H_5COR)$] donnent une réaction de couplage pinacolique sous l'action du système réducteur amalgame de magnésium-tétrachlorure de titane. Ce réactif peut également être utilisé pour des couplages dissymétriques mais on observe dans tous les cas la formation parasite d'oléfines. La présence des deux glycols (méso et racémique) conforte l'hypothèse d'un intermédiaire bis-pinacol titane (III).

The benchrotrenyl ketones [$Cr(CO)_3(C_6H_5COR)$] *undergo a pinacolic coupling reaction by the magnesium amalgam-titanium tetrachloride system. This reagent can also be used for dissymetrical coupling but olefins are formed in all the cases as by-products. The formation of the two diastereoisomeric forms of glycols (racemic and meso forms) is consistent with the hypothesis of a bis-pinacol titane* (III) *intermediate.*

La réduction duplicative des composés carbonylés constitue une méthode importante pour la formation des liaisons carbone-carbone. En série métallocénique, seuls quelques exemples de réduction bimoléculaire ont été décrits pour les cétones ferrocéniques. Ils utilisent comme agent réducteur le système chlorure mercurique-magnésium ([1]). Des essais préliminaires systématiques nous ont montré que ce réactif était inadapté pour atteindre les glycols de la série du benchrotrène [(η-benzène) tricarbonyle chrome (0)].

Ces glycols deviennent accessibles si on remplace le système $HgCl_2/Mg$ par des espèces dérivées du titane (II). Ce type de réactif a été utilisé récemment sous différentes formes [$TiCl_4$-amalgame de magnésium; η-$C_5H_5TiCl_3$-$LiAlH_4$; complexe de l'hexaméthylbenzène et de $(Cl_2AlCl_2)_2Ti$] pour des réactions de couplage réducteur intermoléculaire ou intramoléculaire au départ de diverses aldéhydes et cétones ([2]).

Nous avons utilisé la forme obtenue par réduction du tétrachlorure de titane sous l'action de l'amalgame de magnésium [$TiCl_4$-Mg(Hg)].

La réaction est possible pour des condensations symétriques ou mixtes mais elle conduit accessoirement à des dérivés éthyléniques

$$\underset{\mathbf{1}}{\text{BctCOR}} \xrightarrow{TiCl_4-Mg(Hg)} \underset{\mathbf{2}}{\text{Bct(R)C(OH)—C(OH)(R)Bct}} + \underset{\mathbf{3}}{\text{Bct(R)C=C(Bct (ou R))(R (ou Bct))}}$$

$$\left.\begin{array}{c}\text{BctCOR}\\+\\\text{RCOR}\end{array}\right\} \xrightarrow{TiCl_4-Mg(Hg)} \underset{\mathbf{2'}}{\text{Bct(R)C(OH)—C(OH)R}_2} + \underset{\mathbf{3'}}{\text{Bct(R)C=CR}_2} + \mathbf{2} + \mathbf{3}$$

R : $a = CH_3$; $b = C_2H_5$; $c = C_3H_7$; $d = C_4H_9$; Bct = $Cr(CO)_3C_6H_5$.

COUPLAGE RÉDUCTEUR SYMÉTRIQUE. — Les cétones benchrotréniques **1** sont ajoutées, en solution dans le THF, au mélange obtenu selon Corey ([2]) dans les proportions stœchiométriques suivantes : cétone/8 mmole; $HgCl_2$/0,64 mmole; magnésium/23 mmole;

$TiCl_4$/12 mmole). Une première chromatographie sur couche mince de « Kieselgel » (éluant, benzène) donne trois fractions : les deux glycols, méso et racémique, et le mélange de dérivés éthyléniques. Ce dernier mélange qui contient les oléfines **3** est soumis à une nouvelle analyse chromatographique (éluant : benzène/éther/éther de pétrole : 1/1/2,5) pour séparer les deux formes E et Z. L'identification des pinacols méso et racémique **2** *m* et **2** *r* a été faite par référence aux glycols benzéniques correspondants. La décomplexation photochimique de ces glycols conduit en effet facilement aux glycols benzéniques dont la stéréochimie a été établie par ailleurs [3] :

$$\underset{\mathbf{2}}{\text{Bct(R)(OH)C—C(OH)(R)Bct}} \xrightarrow[-2Cr(CO)_3]{h\nu} \underset{\mathbf{4}}{C_6H_5\text{(R)(OH)C—C(OH)(R)}C_6H_5}$$

Les filiations suivantes ont tout d'abord été observées :

2 *a*(*r*) [F 178°C] → **4** *a*(*r*) [F 123°C] (lit. F 123°C);
2 *b*(*m*) [F 184°C] → **4** *b*(*m*) [F 138°C] (lit. F 138°C);
2 *b*(*r*) [F 218°C] → **4** *b*(*r*) [F 110°C] (lit. F 113°C);
2 *c*(*m*) [F 195°C] → **4** *c*(*m*) [F 129°C] (lit. F 128°C).

Elles donnent la configuration méso ou racémique des différentes formes des glycols benchrotréniques **2** *a* à **2** *c*. La configuration des glycols **2** *d* a été établie par analyse des données spectrales.

Les données infrarouges montrent en effet une différenciation assez sensible entre les formes racémiques et les formes méso des pinacols benchrotréniques. Cette différenciation se retrouve pour leurs analogues benzéniques. Les caractéristiques sont particulièrement spécifiques dans la région ν C – O (tableau). Il apparaît d'autre part que la complexation du noyau benzénique par le reste $Cr(CO)_3$ n'entraîne pas de modification sensible au niveau de la vibration correspondante. Il est donc possible de relier directement la stéréochimie d'un pinacol benchrotrénique à celle du pinacol non complexé par analyse des données infrarouges dans la région 1 100-1 200 cm^{-1}.

TABLEAU

Pinacols benchrotréniques	F (°C)	Absorptions infrarouges caractéristiques: Pinacols complexés		Pinacols benzéniques
2 *a*(*m*)	Huile			
2 *b*(*r*)	178	3 594	1 145-1 555-1 182	1 140-1 202
2 *b*(*m*)	184	3 592	1 129-1 179	1 124-1 176
2 *b*(*r*)	218	3 575	1 136-1 558-1 177	1 144-1 179
2 *c*(*m*)	195	3 592	1 126-1 556	1 125-1 170
2 *c*(*r*)	210	3 580	1 145-1 152-1 187	–
2 *d*(*m*)	185	3 600	1 127-1 160	1 131-1 159
2 *d*(*r*)	208	3 570	1 149-1 159	–

N.B. : les données que nous rapportons ici pour les glycols benzéniques ont été relevées à l'état solide dispersé dans le bromure de potassium.

La région des vibrations ν_{OH} est moins caractéristique. On observe encore dans cette région des corrélations systématiques entre les incréments séparant les formes méso et racémiques, mais le signe de ces incréments est différent pour les glycols benchrotréniques et les glycols benzéniques.

Les spectres de masse obtenus par ionisation électronique font apparaître le pic moléculaire, les pics $[M\text{-}nCO]^{+}$ correspondant à des éliminations successives des coordinats et des pics à M/2; M/2-CO et M/2-2CO. En ionisation chimique, les spectres sont plus singuliers : le pic moléculaire n'apparaît pas et on observe un fragment très abondant à M/2. L'analyse des autres pics et la comparaison avec les glycols dissymétriques suggèrent que ce pic ne résulte pas d'une coupure en deux fragments monomères mais d'une transformation préliminaire du glycol en cétone qui apparaît habituellement très facile en série métallocénique. Les complexes oléfiniques **3** ont été caractérisés par microanalyse et spectrométrie de masse (ionisation électronique). Nous n'avons pas déterminé leur configuration Z ou E.

Le tableau donne les caractéristiques essentielles des divers glycols.

COUPLAGE RÉDUCTEUR DISSYMÉTRIQUE. — Le mélange équimoléculaire des cétones benchrotréniques et aliphatiques est traité comme précédemment par le réactif de Corey. La réaction donne un mélange du glycol dissymétrique **3'**, de glycols symétriques **2** et des dérivés éthyléniques **3** et **3'**. Les glycols dissymétriques **2'** sont isolés après séparation par chromatographie en couche mince (éluant : benzène) et recristallisation dans le mélange éther/hexane (**2'** *a*, F 94°C; **2'** *b*, F 92°C; **2'** *c*, F 130°C; **2'** *d*, F 68°C).

Plusieurs mécanismes de réduction par les composés du titane de bas degré d'oxydation ont été proposés pour interpréter la formation des oléfines ([4]) et celle des glycols ([2]). Dans ce dernier cas, Corey a suggéré deux voies possibles pour l'étape de condensation. La première est une attaque de la deuxième molécule de cétone par l'entité $R_2COTi^{III}Z_2$ qui donne un métallocycle intermédiaire **5**, la seconde est une duplication de la même entité conduisant à un bis-pinacol titane (III) **6** :

```
     R                      R
     |                      |
R————+——O               R – C – OTi(III)Z2
     |    \                 |
     |     TiZ2             |
     |    /                 |
R————+——O               R – C – OTi(III)Z2
     |                      |
     R                      R
       5                      6
```

Les résultats rapportés dans cette Note (possibilité de formation des glycols méso et racémique) confortent la deuxième hypothèse. Il est en effet vraisemblable que les contraintes stériques apportées par le groupe benchrotrénique orienteraient quasi exclusivement la réaction vers l'isomère racémique dans le cas de la formation intermédiaire d'un métallocycle. Ce critère s'appuie sur la stéréochimie dynamique des produits de duplication intermoléculaire de cétones dissymétriques. Il doit être rapproché de celui déjà obtenu par Corey pour les couplages intramoléculaires qui donnent un mélange de diol *cis* et *trans*.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

(1) L. R. Moffett Jr., *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3726.
(2) E. J. Corey, R. L. Danheiser et S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 260.
(3) W. A. Mosher et N. D. Heindel, *J. Org. Chem.*, 28, 1973, p. 2154.
(4) J. E. McMurry et M. P. Fleming, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 4708.

Laboratoire de Polarographie organique, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21100 Dijon.

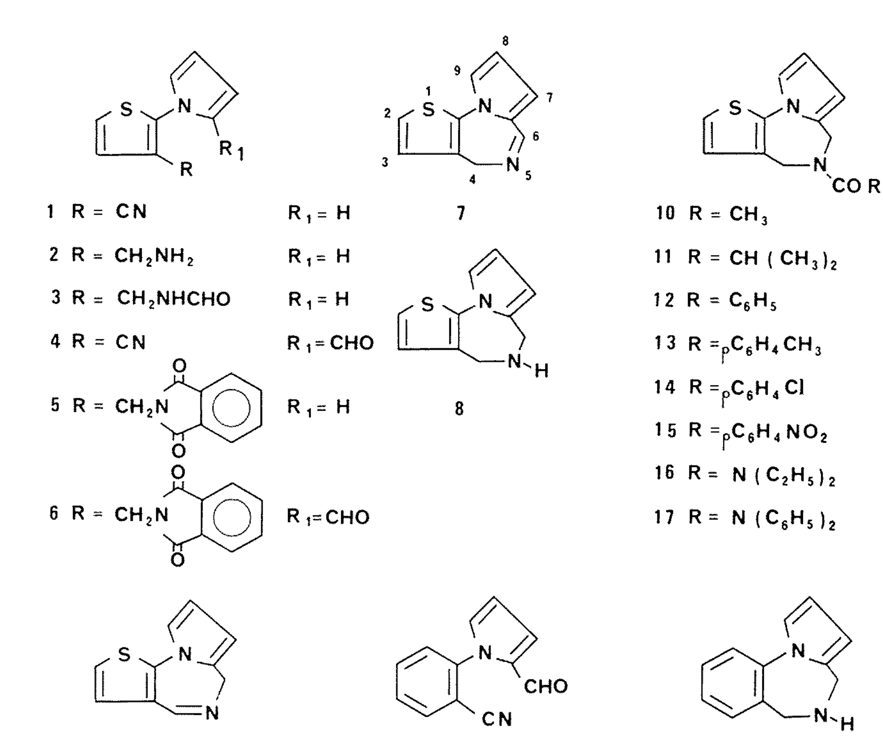
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de la* 4 H-*dihydro*-5.6 *pyrrolo* [1.2-*a*] *thiéno* [3.2-*f*] *diazépine*-1.4. Note (*) de **Sylvain Rault, Michel Cugnon de Sévricourt** et **Max Robba,** présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 a été réalisée soit par hydrogénation de la 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4, soit par cyclisation du N-(cyano-3 thiényl-2) formyl-2 pyrrole. Ses dérivés acylés en 5 sont décrits.

The synthesis of the 4 H-5,6-*dihydro pyrrolo* [1,2-*a*] *thieno* [3,2-*f*] 1,4-*diazepine was made hydrogenating the* 4 H-*pyrrolo* [1,2-*a*] *thieno* [3,2-*f*] 1,4-*diazepine or cyclising the* N-(*cyano*-3 *thienyl*-2) *formyl*-2 *pyrrole* N-5. *Acylated derivatives were obtained.*

La synthèse et l'étude physicochimique d'hétérocycles thiophéniques nouveaux dérivés des pyrrolothiénodiazépines ont été entreprises dans la perspective d'une étude générale de structures analogues aux pyrrolobenzodiazépines [(1)-(9)] à visée antinéoplasique et qui ont fait l'objet de publications préliminaires concernant les conditions d'accès aux 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*]diazépines-1.4 (10) et aux 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépines-1.4 (11).

TABLEAU I



L'hétérocycle fondamental, la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 **8** est accessible soit par hydrogénation de la 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 **7**, soit par mise en œuvre d'une cyclisation intramoléculaire du N-(cyano-3 thiényl-2) formyl-2 pyrrole **4**.

Tableau II

N°	F (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$) H 4	H 5	CH_2	Autres protons
4........	160	ν (C=N) = 2 230 ; ν (C=O) = 1 650	7,46	7,78	–	H pyrroliques 6,58, 7,33 et 7,55 ; CHO = 9,60
5........	122	ν (C=O) = 1 770, 1 710	6,95	7,38	4,73	H pyrroliques 6,31, 7,15 ; C_6H_5 = 7,90
6........	130	ν (C=O) = 1 765, 1 710	7,6	7,6	4,80	H pyrroliques 6,73, 7,6 ; C_6H_5 = 8,13 ; CHO = 9,75

La synthèse de la 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 est réalisable par chauffage du dérivé formamidé **3** dans l'oxychlorure de phosphore. Une autre possibilité est offerte à partir de la condensation de l'anhydride phtalique sur le N-(aminométhyl-3 thiényl-2) pyrrole **2** qui aboutit à la formation du N-(N-phtalimidométhyl-3 thiényl-2) pyrrole **5**. L'introduction du groupement formylé sur le cycle pyrrolique en position 2 est réalisable ensuite par mise en œuvre d'une réaction de Vilsmeier et Haack. La cyclisation intramoléculaire du dérivé formylé **6** est effectuée par chauffage dans l'hydrazine et conduit à la diazépine **7**. Le dihydro dérivé **8** est obtenu par une réduction chimique consistant en un chauffage dans l'éther en présence d'aluminohydrure de lithium.

Tableau III

N°	F ou É (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$) H 2	H 3	H 9	H 8	H 7	CH_2	Autres protons
7........	$É_{0,1}$ 205	ν (C=N) = 1 625	7,23	6,96	7,40	6,41	6,71	4,51	H 6 = 8,20
8........	$É_{0,1}$ 170	ν (N–H) = 3 310	7,03	6,71	7,00	6,08	5,98	3,83 ; 4,05	–
9........	77	ν (C=N) = 1 620	7,25	7,25	7,11	6,35	6,15	4,58	H 4 = 8,30

Cette méthode a l'inconvénient d'être relativement longue et de donner de faibles rendements. Une méthode plus directe et qui s'effectue avec de bons rendements est rendue possible grâce à l'introduction du groupement formylé sur le cycle pyrrolique du N-(cyano-3 thiényl-2) pyrrole **1** par mise en œuvre de la réaction de Vilsmeier et Haack. L'hydrogénation catalytique en présence de Nickel de Raney du nitrile aldéhyde **4** conduit directement à la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 **8**.

Il faut noter que cette méthode est applicable à la série benzénique isostère et conduit au N-(cyano-2 phényl) formyl-2 pyrrole **18**.[F (°C) = 166. Infrarouge $\nu(C=N) = 2220\ cm^{-1}$, $\nu(C=O) = 1645\ cm^{-1}$. RMN : H pyrrole 6,55, 7,35 et 7,95, C_6H_5 7,60, CHO 9,60], puis à la pyrrolobenzodiazépine **19** ([12]), $É_{0,15}$ 120°.

TABLEAU IV

N°	F ou É (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$) H 2	H 9	H 3	H 7-8	CH_2	Autres protons
10.......	82	$\nu(C=O) = 1625$; 1 645	7,23	7,11	6,91	6,21	4,58, 4,71 et 4,65, 4,85	CH_3 = 2,13 et 2,16
11.......	$É_{0,1}$ 220	$\nu(C=O) = 1640$	7,26	7,11	6,95	6,23	4,70	CH_3 = 0,91 et 1,01 ; CH = 3,0
12.......	82	$\nu(C=O) = 1625$	6,83	6,83	6,83	6,08	4,45, 4,81	C_6H_5 = 7,46
13.......	60	$\nu(C=O) = 1620$	7,0	7,0	7,0	5,96	4,58, 4,71	CH_3 = 2,31 ; C_6H_5 = 7,0
14.......	120	$\nu(C=O) = 1625$	6,98	6,98	6,98	6,06	4,60	C_6H_5 = 7,45
15.......	159	$\nu(C=O) = 1625$	7,0	7,0	7,0	6,1	4,55, 4,60 et 4,76, 4,71	C_6H_5 = 7,66 et 8,36
16.......	$É_{0,1}$ 200	$\nu(C=O) = 1635$	7,15	7,01	6,85	6,11	4,26, 4,39	CH_3 = 1,03 ; CH_2 = 3,12
17.......	136	$\nu(C=O) = 1660$	7,0	7,0	7,0	6,15	4,30, 4,60	C_6H_5 = 7,0

La réactivité du groupement aminé en 5 de la dihydropyrrolothiénodiazépine **8** permet l'obtention des dérivés N-acylés **10** à **17**, soit par action de l'anhydride acétique dans l'acide acétique, soit par action de chlorures d'acides dans la pyridine.

D'autre part, la déshydrogénation de l'hétérocycle **8** au moyen du bioxyde de manganèse dans le chloroforme conduit à un hétérocycle isomère du dérivé **7**, la 6 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 **9**.

L'examen des spectres de RMN révèle une non équivalence des protons des groupements méthyléniques en 4 et en 6 dans la pyrrolothiénodiazépine **8** contrairement à ce qui est observé dans le cas de la pyrrolobenzodiazépine **19** où les quatre protons méthyléniques sont confondus. En ce qui concerne les dérivés **10** et **11**, le dédoublement des signaux des groupements méthyliques et méthyléniques est en faveur de l'existence de deux rotamères et ce problème est en cours d'étude.

Les résultats analytiques sont en accord avec les pourcentages théoriques. Les spectres infrarouges sont réalisés dans le KBr et les spectres de RMN sont déterminés dans le DMSO-d_6. Les résultats expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 12 juin 1978.

([1]) E. E. GARCIA, J. G. RILEY et R. I. FRYER, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1359.

([2]) J. B. Hester, A. D. Rudzik et W. Veldkamp, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 827.
([3]) G. W. H. Cheeseman et M. Rafiq, *J. Chem. Soc.* (C), 1971, p. 2732.
([4]) G. de Martino, R. Giuliano, S. Massa, G. C. Porretta, M. Artico, E. Dolfini et L. Moresca, *Il Farmaco*, 27, 1972, p. 971.
([5]) P. Knowles et K. R. H. Woolridge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, I, 1972, p. 975.
([6]) H. Kato, E. Koshinaka, Y. Arata et M. Hanaoka, *J. Pharm. Jap.*, 94, 1974, p. 1566.
([7]) A. D. Josey et E. L. Jenner, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2466.
([8]) G. W. H. Cheeseman et B. Tuck, *J. Chem. Soc.* (C), 1966, p. 852.
([9]) M. Artico et S. Vomero, *Ann. Chim.*, 59, 1969, p. 81.
([10]) S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt et M. Robba, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 533.
([11]) S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt et M. Robba, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 381.
([12]) G. de Martino, M. Scalzo, S. Massa, R. Giuliano et M. Artico, *Il Farmaco*, 27, 1972, p. 980.

Université de Caen,
Laboratoire de Pharmacie chimique, U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard*, 14000 *Caen*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés chimiques des hydrazonates.*
Note (*) de **Mansour Chihaoui** et **Belgacem Baccar**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du cyanamide, des isocyanates et des thioisocyanates, sur les hydrazonates conduit respectivement à des aminotriazoles, des triazolones et des triazolthiones.

Cyanamide, isocyanate and thioisocyanate action on hydrazonates lead respectively to aminotriazoles, triazolones and triazolthiones.

Les hydrazonates du type (I) possèdent deux centres réactifs, l'un nucléophile (azote du groupement NH—Ar) et l'autre électrophile [carbone du groupement —C (OR)=N—]. Ils sont susceptibles de réagir avec les composés ayant deux centres réactifs, l'un nucléophile et l'autre électrophile en position 1-2 (cyanamide, isocyanates, thio-isocyanates...) ou en position 1-3 (aminonitrile, α-aminoester, etc.) pour donner des hétérocycles azotés. Le schéma général de la cyclisation intermoléculaire est le suivant :

R_1-C(=N—NHAr)(OR$_2$) (I) + Z-C(=X)-(C)$_n$-NuH ⟶ triazole cyclique (N—N(Ar), C=X, Nu-(C)$_n$) + R_2-OH

n = 0 ; 1

Dans ce travail nous décrivons l'action du cyanamide, des isocyanates et des thio-isocyanates.

I. Action du cyanamide. — Quand on mélange, en solution dans le méthanol, des quantités équimoléculaires de cyanamide et d'hydrazonate aliphatique (R aliphatique), il précipite au bout de quelques jours un produit jaunâtre identifié à un aminotriazole (I *c*).

Le mécanisme de la réaction n'a pu être établi avec certitude; mais il est très probable que la formation du produit cyclique se déroule en deux étapes : formation dans un premier temps d'une N-cyanoamidrazone (I *b*) qui, par cyclisation interne rapide, donne l'amino-triazole ou l'iminotriazole (I *c*).

(I) R-C(=N-NHAr)(OR') $\xrightarrow[-\ R'OH]{NH_2-C\equiv N}$ R-C(=N-NHAr)(NH-C≡N) (I *b*) ⟶ R-C(=N-N(Ar)-C(NH$_2$)=N) (I *c*) ⇌ R-C(=N-N(Ar)-C(=NH)-NH)

R = $C_6H_5-CH_2-$; *p*-CL$-C_6H_4-CH_2-$; CH_3-*m*-$CH_3-C_6H_4-CH_2-$; C_2H_5- ; cyclo. $C_6H_{11}-$.

Les rendements varient de 40 à 95 % suivant la nature du radical R.

II. Action des isocyanates et thioisocyanates. — L'action des isocyanates et thio-isocyanates sur les hydrazonates aromatiques (II *a*, R aromatique) conduit avec un rende-ment de l'ordre de 90 % à des triazolones et triazolthiones trisubstitués. Les deux étapes

de la réaction sont ici inversées par rapport à la formation des aminotriazoles. L'isocyanate, réactif électrophile, attaque d'abord l'azote du groupement —NH—Ar. Le carbazide obtenu (II *b*) donne, après élimination interne d'alcool, la triazolone (II *c*).

(II) $Ar_1-C(=N-NHAr_2)-OR \xrightarrow{R'-N=C=O} Ar_1-C(=N-N(Ar_2)-C(=O)-NHR')-OR \xrightarrow{-R-OH}$ triazolone

(II *b*) (II *c*)

L'azote étant faiblement nucléophile, la réaction est lente et nécessite un chauffage prolongé; le milieu réactionnel doit être exempt d'humidité.

III. Partie expérimentale. — 1° *Aminotriazoles*. — On dissout 0,42 g de cyanamide (0,01 mole) dans 10 ml de méthanol absolu et on ajoute 0,01 mole d'hydrazonate. On laisse reposer la solution à la température du laboratoire jusqu'à l'apparition d'un précipité. On filtre et on recristallise deux fois dans le méthanol.

1. Amino-5 benzyl-3 phényl-1 triazole-1.2.4, Rdt 60 %, F 139°C.

Analyse : $C_{15}H_{14}N_4$, Calculé %, C 72,00; H 5,60; N 22,40; trouvé %, C 71,14; H 5,61; N 22,17.

2. Amino-5 *m*-méthylbenzyl-3 phényl-1 triazole-1.2.4, Rdt 60 %, F 129°C.

Analyse : $C_{16}H_{16}N_4$, calculé %, C 72,51; H 6,14; N 21,61; trouvé %, C 72,72; H 6,06; N 21,21.

3. Amino-5 cyclohexyl-3 phényl-1 triazole-1.2.4, Rdt 95 %, F 129°C.

Analyse : $C_{14}H_{18}N_4$, calculé %, C 69,45; H 7,26; N 22,58; trouvé %, C 68,72; H 7,10; N 22,72.

4. Amino-5 benzyl-3 *o*-tolyl-1 triazole-1.2.4, Rdt 60 %, F 142°C.

5. Amino-5 *p*-chlorobenzyl-3 phényl-1 triazole-1.2.4, Rdt 40 %, F 140°C.

6. Amino-5 éthyl-3 phényl-1 triazole-1.2.4, Rdt 70 %, F 118°C.

7. Amino-5 méthyl-3 phényl-1 triazole-1.2.4, Rdt 40 %, F 136°C.

8. Amino-5 cyclohexyl-3 *o*-tolyl-1 triazole-1.2.4, Rdt 95 %, F 142°C.

Triazolones et triazolthiones. — On chauffe à reflux durant 48 h dans 20 ml de chlorobenzène sec, 0,05 mole d'isocyanate ou de thioisocyanate et 0,05 mole d'hydrazonate. Un précipité blanc abondant apparaît dès qu'on refroidit le mélange. On filtre et on recristallise deux fois dans le méthanol.

1. Triphényl-1.3.4 triazole-1.2.4 one-5, cristaux blancs, Rdt 90 %, F 224°C.

Analyse : $C_{20}H_{15}N_3O$, calculé %, C 76,67; H 4,79; N 13,41; O 5,11.

2. Diphényl-1.4 *m*-tolyl-3 triazole-1.2.4 one-5, cristaux blancs, Rdt 80 %, F 180°C.

Analyse : $C_{21}H_{17}N_3O$, calculé %, C 72,97; H 6,75; N 9,45; O 10,81; trouvé %, C 72,63; H 6,86; N 9,59; O 10,57.

3. Triphényl-1.3.4 triazole-1.2.4 thione-5, cristaux blancs, Rdt 90 %, F 189°C.

Analyse : $C_{20}H_{15}N_3S$, calculé %, C 72,64; H 4,56; N 12,76; S 9,72; trouvé %, C 72,86; H 4,70; N 12,60; S 9,61.

4. Diphényl-1.4 *p*-tolyl-3 triazole-1.2.4 one-5, F 176°C.

5. Phényl-1 *m*-tolyl-3 *p*-chlophényl-4 triazole-1.2.4 one-5, F 191°C.

6. Diphényl-1.4 *p*-tolyl-3 triazole-1.2.4 trione-5, F 176°C.

Remarques. — 1° Pour les aminotriazoles, les triazolones et les triazolthiones, dont l'analyse n'a pas été faite, nous les avons identifiés par leurs spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

2° Les spectres de RMN du proton des deux aminotriazoles à substituant cyclohexanique (V *a*. V *b*) montrent un pic du type méthyle à $3{,}35.10^{-6}$ n'appartenant pas au produit. Ce pic disparaît, en effet, quand on refait les spectres de ces mêmes composés après avoir pris soin de les faire bouillir plusieurs heures dans l'éther de pétrole.

Les aminotriazoles étant recristallisés dans le méthanol, on peut attribuer le pic à $3{,}35.10^{-6}$ à du méthanol de cristallisation. La comparaison de l'intensité de ce pic à celle des autres groupements montre qu'une mole d'aminotriazole cyclohexanique cristallise avec une mole de méthanol.

(*) Séance du 3 avril 1978.

Laboratoire de Synthèses organiques,
Faculté des Sciences, Tunis el Menzah, Tunisie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chromatographie d'affinité de la* L-*lactate déshydrogénase* (LDH) *sur supports synthétiques. Préparation et immobilisation des acides* D- *et* L-*p-aminophényllactiques, nouveaux effecteurs de la* LDH. Note (*) de **Eric Brown, Roger Joyeau, Michel Paterne** et **Pierre-François Casals,** présentée par M. Henri Normant.

Par nitration, suivie de désamination nitreuse et d'hydrogénation catalytique, les D- et L-phénylalanines fournissent aisément les acides D- et L-*p*-aminophényllactiques (APL) avec rétention de configuration. Ces derniers sont de nouveaux effecteurs synthétiques de la lactate déshydrogénase (LDH). Les APL ont été immobilisés par réaction avec l'« Acaprosuc », un copolymère réticulé d'acrylamide et de *N*-(acrylamido-6 hexanoyloxy) succinimide. Une colonne de D-APL-« Acaprosuc » a été utilisée avec succès pour purifier la LDH par chromatographie d'affinité.

By nitration, followed by nitrous deamination and catalytic hydrogenation, the D- *and* L-*phenylalanines easily yield the* D- *and* L-*p-aminophenyl lactic acids* (APL) *with retention of configuration. The latter are new synthetic effectors of* L-*lactate dehydrogenase* (LDH). *The* APL *were immobilized by reaction with "Acaprosuc", a cross-linked copolymer of acrylamide and N-(6-acrylamido hexanoyloxy) succinimide. A column of* D-APL-"Acaprosuc" *was successfully used to purify* LDH *by affinity chromatography.*

(1) Synthèse des acides D- et L-*p*-aminophényllactiques. — La majorité des travaux décrits relatifs à la chromatographie d'affinité de la lactate déshydrogénase (LDH) ont été effectués à l'aide de nucléotides ou de cofacteurs immobilisés principalement sur le « Sepharose » : le NAD^+, le N^6-(amino-6-hexyl) AMP et l'(amino-6-hexyl) amino-8 5'-AMP sont les plus couramment utilisés [(1), (2), (3)]. Ces coordinats ont l'inconvénient d'être coûteux et de présenter un large spectre d'affinité : toute enzyme fonctionnant avec un cofacteur du type NAD^+ sera susceptible d'être retenue par ce genre de coordinat immobilisé. Dans la pratique, c'est au stade de l'élution qu'apparaît la spécificité de la méthode : le plus généralement, on utilise un gradient linéaire de concentration de coenzyme pour effectuer la séparation de l'enzyme cherchée.

En ce qui nous concerne, nous avons cherché à préparer de nouveaux effecteurs de la LDH, qui soient plus accessibles que les analogues couramment utilisés du NAD^+ (H). De tels effecteurs doivent présenter des analogies structurales avec les substrats de l'enzyme (les acides L-lactique et pyruvique), ou avec le NAD^+ (H), et doivent posséder en outre une fonction amine primaire destinée à permettre la fixation de l'effecteur sur le support de chromatographie. C'est dans cette optique que nous avons synthétisé les acides L et D-*p*-aminophényllactiques (en abrégé APL) (*voir* tableau I).

Tableau I

Structure : CO_2R en haut ; X◄C►Y ; noyau phényle ; Z en para.

	X	Y	Z	R
1	H	NH_2	NO_2	H
2	H	OH	NO_2	H
3	H	OH	NH_2	H
4	NH_2	H	NO_2	H
5	OH	H	NO_2	H
6	OH	H	NH_2	H
7	OH	H	NO_2	Me
8	H	OH	NO_2	Me

Le D-APL a été obtenu comme suit :

Par nitration de la D-phénylalanine commerciale, on obtient le dérivé *p*-nitro **1** (60 %), F 224-237° (eau). Traité par $NaNO_2/H_2SO_4$ à température ambiante, ce dernier a fourni l'*acide* D (+)-*p-nitro-phényllactique* **2** (74 %), F 130-133° (C_6H_6), $[\alpha]_D^{20}$ + 26,5°, C = 2 (EtOH). Par hydrogénation sur charbon palladié à 5 % dans EtOH à 95 %, pendant 2 h sous 3 atm, le composé **2** fournit le D (+) *APL* **3** (72 %), F 177-186° (déc.) (EtOH), $[\alpha]_D^{20}$ + 47°, C = 1 ($NaHCO_3$ 0,2 M).

Les énantiomères de la série L sont obtenus de la même manière à partir de la L-*p-nitro-phénylalanine* **4** qui est décrite (4). *Acide L* (-)-*p-nitrophényllactique* **5** (76 %), F 134-137°, $[\alpha]_D^{20}$ − 24°, C = 2 (EtOH). L (-) *APL* **6** (70 %), F 173-184° (déc.), $[\alpha]_D^{20}$ − 45°, C = 1 ($NaHCO_3$ 0,2 M).

Les configurations absolues que nous attribuons aux composés **2**, **3**, **5** et **6** sont légitimées par le fait que la désamination nitreuse des α-amino-acides est décrite comme se faisant avec prédominance de rétention de configuration (5). D'autre part, on sait que la chymotrypsine hydrolyse le L-phényl lactate de méthyle dix fois plus vite que le D-lactate correspondant (6). On peut donc s'attendre à ce que le *p*-nitrophényl lactate de méthyle **7** de configuration L, soit plus rapidement transformé par l'enzyme que son antipode **8** de configuration D. En fait, nous avons observé pour l'ester **7** (dérivé de la L-phénylalanine) une vitesse d'hydrolyse deux fois et demi plus grande que celle observée pour l'énantiomère **8** obtenu à partir de D-phénylalanine. Ce résultat confirme que chacun des deux APL que nous avons obtenus a la même configuration que la phénylalanine de départ.

(2) SYNTHÈSE DE MONOMÈRES ACRYLIQUES POSSÉDANT UNE EXTRÉMITÉ ACYLANTE N-ACYLOXY SUCCINIMIDE. — Ces monomères sont représentés par la structure **9**. Il faut signaler que Batz (7) a publié la synthèse des analogues méthacryliques **10**, en indiquant toutefois des rendements très inférieurs à ceux que nous avons observés pour les composés **9** :

$CH_2{=}C(R){-}CONH\,(CH_2)_n{-}CO{-}O{-}N$ (succinimide)

9 R = H

10 R = CH_3

$H_2N{-}(CH_2)_n{-}CO_2H$ **11**

$CH_2{=}CH{-}CONH{-}(CH_2)_nCO_2H$ **12**

n = 1, 2, 3, 5

$CH_2{=}CH{-}CONH{-}(CH_2)_5CONH{-}C_6H_5$ **13**

Le fait qu'ils soient accessibles avec de bons rendements n'est pas la seule raison qui nous incite à préférer les monomères **9** à leurs analogues **10**. Une autre raison importante est que, dans la plupart des applications biochimiques, les supports polyacryliques sont plus avantageux que les supports polyméthacryliques correspondants. En effet, la présence de groupements méthyle sur ces derniers leur confère un caractère hydrophobe prononcé, qui est généralement préjudiciable, quand de tels supports sont destinés à l'immobilisation des protéines, par exemple.

En ce qui nous concerne, nous avons réalisé dans un premier stade la synthèse de quatre acides carboxyliques **12** substitués en position ω par un groupement acrylamido. Les acides **12** ont été obtenus par réaction du chlorure d'acryloyle sur les ω-amino-acides **11**, à 30-60°C dans l'acétonitrile.

La *N*-acryloylglycine **12** ($n = 1$) a également été obtenue avec un rendement de 82 % en traitant dans l'acétone aqueuse la glycine par l'anhydride acrylique, ce dernier ayant été préparé aisément par action du chlorure d'acryloyle sur l'acrylate de sodium.

Ensuite, nous avons obtenu les monomères acylants **9** par « estérification » des monomères acides **12** au moyen du *N*-hydroxy succinimide, en présence de dicyclohexyl carbodiimide dans l'acétone ou l'acétonitrile. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

TABLEAU II

	Monomères acides 12		Monomères acylants 9	
n	Rdt (%)	F (°C)	Rdt (%)	F (°C)
1	60-70	126-128	95	131-133
2	87	95-96	100	133
3	65	92-95	72	75-77
5	72	84-89	72,5	114-120

Les monomères **9** sont susceptibles de réagir sur les amines primaires pour donner les amides correspondants. A titre d'exemple, nous dirons simplement que le monomère **9** ($n = 5$) réagit sur l'aniline dans le dioxanne (température ambiante, 24 h) pour donner l'*acrylamido*-6 N-*phényl hexanamide* **13**, F 162-165°, avec un rendement de 96 %.

(3) PRÉPARATION DU SUPPORT « ACAPROSUC » ET IMMOBILISATION DES APL. — Le monomère **9** ($n = 5$) (1 équiv.) a été copolymérisé avec de l'acrylamide (4 équiv.) et du diacrylamido-1,6 hexane (0,2 équiv.) en solution dans le diméthylformamide aqueux (temp. ambiante, 15 mn), en utilisant le couple *N, N, N', N'*-tétraméthyléthylènediamine/persulfate d'ammonium comme agent d'amorçage. Le gel transparent ainsi obtenu (Acaprosuc) est finement broyé et lavé à l'eau. Un dosage effectué selon les données bibliographiques ([8]) a montré que ce support contient environ 1,5 méq de fonctions *N*-acyloxysuccinimide par gramme de support sec. Nous avons utilisé avec succès le gel « Acaprosuc » pour immobiliser la chymotrypsine préalablement protégée par un inhibiteur macromoléculaire synthétique ([9]).

Le gel « Acaprosuc » est traité à température ambiante pendant 5 h par une solution de $NaHCO_3$ (pH 8,5) contenant 1 éq de D- ou L-APL (**3** ou **6**). Par dosage au trinitrobenzènesulfonate ([10]) de l'APL resté en solution, on déduit qu'environ 60 % des fonctions *N*-oxysuccinimidyle du support ont été substituées par l'APL. Le dérivé insoluble ainsi obtenu contient environ 35 μéq d'APL par millilitre de gel humide sédimenté.

De la même façon, nous avons immobilisé l'acide *p*-aminophényl pyruvique (APP) ([11]) sur le gel « Acaprosuc ».

Nous avons constaté que les dérivés insolubles APP-« Acaprosuc » et D-APL-« Acaprosuc » présentaient une affinité importante pour la LDH. Ainsi, nous avons purifié cette enzyme par chromatographie d'affinité sur une colonne de D-APL-« Acaprosuc », l'élution étant réalisée avec du NADH, ou plus économiquement, avec de l'acide D-phényllactique. Cette partie biochimique de nos travaux fera l'objet d'une publication distincte ([12]).

Des analyses élémentaires satisfaisantes et des spectres infrarouges et de RMN corrects ont été obtenus pour tous les composés nouveaux décrits dans cette Note.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) C. R. Lowe et P. D. G. Dean, *Biochem. J.*, 133, 1973, p. 515.
(2) K. Mosbach, H. Guilford, R. Ohlsson et M. Scott, *Biochem. J.*, 127, 1972, p. 625.
(3) I. P. Trayer et H. R. Trayer, *Biochem. J.*, 141, 1974, p. 775. B. K. Bachman et C. Y. Lee, *Anal. Biochem.*, 72, 1976, p. 153.
(4) N. Yoshida et S. Ishii, *J. Biochem.*, 71, 1972, p. 185.
(5) K. Koga, C. C. Wu et S. Yamada, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2287.
(6) H. Neurath et G. W. Schwert, *Chem. Reviews*, 46, 1950, p. 69.
(7) H. G. Batz et J. Koldehoff, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 683.
(8) R. L. Schnaar et Y. C. Lee, *Biochemistry*, 14, 1975, p. 1535.
(9) E. Brown et M. Loriot, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 1489.
(10) S. L. Snyder et P. Z. Sobocinski, *Anal. Biochem.*, 64, 1975, p. 284.
(11) A. P. Martinez, N. A. Skinner, W. N. Lee, L. Goodman et B. R. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6050.
(12) E. Brown et R. Joyeau, Travaux à paraître.

Laboratoire de Synthèse totale de Produits naturels, E.R.A. n° 394,
Faculté des Sciences, B.P. n° 535, 72017 *Le Mans Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur trois nouveaux alcaloïdes isolés de Dionchophyllacées.* Note (*) de **Marie Lavault** et **Jean Bruneton,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Trois nouveaux alcaloïdes ont été isolés des tiges de *Triphyophyllum peltatum* (Hutch et Dalz) Airy Shaw. L'un d'entre eux est un isomère de la triphyophylline et sa structure a été déterminée par des méthodes spectroscopiques et l'étude de ses dérivés. Les deux autres sont des dérivés de la triphyophylline.

Three new alkaloids have been isolated from the stems of Triphyophyllum peltatum. *One of them is isomeric of triphyophylline and its structure is proved by spectroscopic methods and by study of its derivatives. The other two are derivatives of triphyophylline.*

Trois nouveaux alcaloïdes de type naphtalène diméthyl-1.3 tétrahydroisoquinoléine ont été isolés des tiges et des feuilles de deux Dionchophyllacées : *Triphyophyllum peltatum* (Hutch. et Dalz.) Airy Shaw et *Dionchophyllum tholonii* Baill. ([1]).

Le premier alcaloïde : isotriphyophylline **1** est isolé à partir des eaux-mères de cristallisation de la triphyophylline **5** ([2]) par chromatographie préparative sur couche mince : F 256° (Me_2CO), $[\alpha]_D^{20} = -22°$ ($CHCl_3$, $c = 1$). Sa formule brute : $C_{24}H_{27}NO_3$ (M^+ 377, 1 995, calc. 377, 199 082) et le spectre de masse (pics à m/e 181, 202 et 362 = M − 15 = 100 %) en font un isomère de la triphyophylline **5**.

Le spectre ultraviolet [EtOH, λ nm (log ε)] : 234 (4,66), 307 (4,02), 321 (3,94) et 336 (3,90), est pratiquement superposable à celui de **5** et le spectre de RMN ^{1}H ($CDCl_3$, TMS = 0) ne présente, par rapport à celui de **5**, que de faibles différences : s, 2,15.10^{-6} (3 H) : $Ar-CH_3$; s, 3,88.10^{-6} (6 H) : $2Ar-OCH_3$; q, 5,0.10^{-6} (1 H), J = 7 Hz : C_1-H-CH_3; m, 6,6-7,1.10^{-6} (6 H) : 6Ar−H; on note surtout un déplacement assez important vers les champs faibles des signaux des deux groupes méthyle secondaires : 2 d, 1,83 et 1,85.10^{-6}, J = 7 Hz. L'étroite parenté des deux composés est confirmée par la comparaison de l'ensemble des caractéristiques spectrales des dérivés N-méthylés **2** et **6** (HCHO, $NaBH_4$) et O, N-diméthylés **3** et **7** [Me_2SO_4, Me_2CO, K_2CO_3, KOH ([3])].

Le spectre ultraviolet de **1** étant caractéristique du chromophore diméthoxy-1.8 méthyl-3 naphtalène ([4]), **1** et **5** ne peuvent différer que par la liaison naphtalène-isoquinoléine ($C'_1 \rightarrow C_7$ ou $C'_1 \rightarrow C_5$), ou par la position de l'hydroxyle phénolique, ou par la configuration du (ou des) CH_3 en 1 (et/ou) 3. L'interprétation de la partie champ faible du spectre de RMN ^{1}H 240 MHz se révèle délicate; aussi **1** et **5** sont soumis à une déshydrogénation catalytique (Pd 5 %, décahydronaphtalène). Dans les deux cas un seul et même produit est obtenu : tétradéhydrotriphyophylline **9** : F 272° (EtOH), $[\alpha]^{20} = 0$ ($CHCl_3$, $c = 1$), ultraviolet : 232 (4,87), 308 (4,18), 323 (4,16) et 337 (4,13) (F mélangés et infrarouge superposables : ν cm^{-1}, KBr : 3 430, 1 625, 1 600, 1 555, 1 355 et 1 260). **1** et **5** ne diffèrent donc que par la configuration en 1 (et/ou) 3.

Il est possible de déterminer la stéréochimie relative des CH_3 en C_1-C_3 par RMN : dans le cas d'une stéréochimie *cis*, le proton en C_1 montre un couplage homoallylique avec le proton pseudo-axial en C_4 ([5]). Ce couplage est en fait très faible et peu visible (1 Hz); aussi il nous a semblé préférable d'étudier les dérivés N-benzylés de **1** et de **5** : on sait en effet que — comme dans le cas d'un groupe méthylène adjacent à un carbone asymétriquement substitué ([6]) — les protons du groupe méthylène des dérivés N-benzylés des isomères *trans* des bases hétérocycliques α, α'-disubstituées sont magnétiquement inéquivalents ([7]).

1 $R_1 = R_2 = H$
2 $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
3 $R_1 = R_2 = CH_3$
4 $R_1 = -CH_2$-Φ, $R_2 = H$

5 $R_1 = R_2 = H$
6 $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
7 $R_1 = R_2 = CH_3$
8 $R_1 = CH_2$-Φ, $R_2 = H$

9 R = H
10 $R = CH_3$

(1) Ac_2O, C_5H_5N
(2) P_2O_5, toluène
(3) KBH_4
(4) Φ-CH_2Cl, PrOH, K_2CO_3

12 R = H
13 $R = CH_2$-Φ

14 R = H
15 $R = CH_2$-Φ

Pour disposer d'éléments de comparaison, les isomères *cis* et *trans* de la diméthyl-1.3 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine : **12** et **14**, ont été préparés à partir de la (+) amphétamine **11**, puis soumis à la N-benzylation : **13** et **15**. Dans le cas de l'isomère *trans* : N-benzyl diméthyl-1.3 (1 S, 3 S) tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine **13**, les deux protons du groupe méthylène apparaissent sous forme d'un système AB : 3,4 et $3,8.10^{-6}$, J = 14 Hz, comme dans le cas des N-benzyl diméthyl pipéridines [7]; pour l'isomère *cis* (1 R, 3 S) **15**, un singulet à $3,76.10^{-6}$ traduit l'équivalence magnétique des protons du groupe méthylène.

Par N-benzylation de la triphyophylline **5**, on obtient un dérivé **8** dont la configuration relative *trans* est indiquée par la présence d'un quadruplet dans le spectre de RMN [8]. Dans le cas de **1**, aucun quadruplet n'est visible dans la région $3,5\text{-}4.10^{-6}$, l'isotriphyophylline est donc l'isomère *cis*.

La quantité de produit disponible étant insuffisante pour réaliser une ozonolyse visant à obtenir un acide β-amino-*n*-butyrique ([5]), la configuration absolue n'a pas été déterminée. Cependant, si l'on considère que tous les alcaloïdes connus dans ce groupe ([9]) [série C'_1-C_5 : ancistrocladine, hamatine, ancistrocladinine [([10 a]), ([5])]; série C'_1-C_7 : ancistrocladisine ([10 b]); série C'_3-C_7 : ancistrocladidine ([10 b])] sont de configuration 3 S, il est vraisemblable que **1** et **5** ont la même configuration (origine biogénétique commune), l'isotriphyophylline serait ainsi la [méthyl-2' diméthoxy-4'.5α-naphtyl]-7 diméthyl-1.3 (1 R-3 S) hydroxy-8 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine.

Les deux autres alcaloïdes ont une structure qui se déduit aisément de l'analyse spectrale :

le premier est la méthyl-8 tétradéhydrotriphyophylline **10**, F 166° (EtOH); $[\alpha]_D=0$ ($CHCl_3$); $C_{25}H_{29}NO_3$, M^+ 387; ultraviolet : 230 (4,97), 312 (4,20), 324 (4,21) et 338 (4,06); RMN : 6 s : 2,23-2,66-3,13-3,28-4,0-4,06.10^{-6}. **10** est analogue (F, infrarouge) au produit résultant de la méthylation (Me_2SO_4) du dérivé aromatisé de la triphyophylline **9**;

le deuxième est la N-méthyl triphyophylline **6**, F 185° (Me_2CO), $[\alpha]_D=+70°$ ($CHCl_3$, $c=1$); $C_{25}H_{24}NO_3$: M^+ 391; ultraviolet : 231 (4,72), 306 (4,09), 321 (3,90) et 336 (3,83), $N-CH_3$ à 2,40.10^{-6}. L'alcaloïde **6** est en tous points identique au produit de méthylation (HCHO, KBH_4) de la triphyophylline **5**.

(*) Séance du 26 juin 1978.

([1]) H. K. Airy Shaw, *Kew Bull.*, n° 3, 1951, p. 327.

([2]) J. Bruneton, A. Bouquet, A. Fournet et A. Cavé, *Phytochemistry*, 15, 1976, p. 817.

([3]) E. M. Bickoff, R. L. Lyman, A. L. Livinston et A. N. Booth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3969.

([4]) G. S. Sidhu, A. V. B. Sankaram et S. Mahmood Ali, *Indian J. Chem.*, 6, 1968, p. 681.

([5]) T. R. Govindachari, K. Nagarajan, P. C. Parthasarathy, T. G. Rajagopalan, H. K. Desai, G. Kartha, S. Lai Chen et K. Nakanishi, *J. Chem. Soc.*, 1974, p. 1413.

([6]) P. M. Nair et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4565.

([7]) R. K. Hill et Tak-Hang Chan, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2015.

([8]) Le signal du CH_2 étant superposé aux 2 s des $Ar-OCH_3$ et au q du C_1H, il est mis en évidence par effet de solvant ($CDCl_3 + C_6D_6$); il apparait très nettement dans le C_6D_6 pur.

([9]) T. R. Govindachari et P. C. Parthasarathy, *Heterocycles*, 7, 1977, p. 661.

([10]) (*a*) T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, T. G. Rajagopalan, H. K. Desai, K. S. Ramachandran et E. Lee, *Indian J. Chem.*, 13, 1975, p. 641; (*b*) *J. Chem. Soc.*, 1975, p. 2134.

Centre d'Étude des Plantes médicinales, Faculté de Pharmacie,
16, boulevard Daviers, 49000 Angers.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes par transfert de charge des iodo-1 alcynes-1. I. Étude par spectrophotométrie infrarouge de la complexation de ces composés avec le N,N-diéthylacétamide en solution diluée dans* CCl_4. Note (*) de **Michelle Queignec-Cabanetos, René Queignec** et **Bruno Wojtkowiak,** présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'équilibre de formation de complexe par transfert de charge de l'iodo-1 pentyne-1, l'iodo-1 phénylacétylène et l'iodo-propyne-nitrile avec le N,N-diéthylacétamide ont été déterminées en solution dans CCl_4 par spectrophotométrie infrarouge dans la zone d'absorption de la bande « Amide I ».

La présence du groupement C ≡ N fort attracteur d'électrons confère à l'iodo-propyne-nitrile un caractère acide de Lewis supérieur à celui de la molécule d'iode.

The interaction of 1-iodo pentyne, 1-iodo phenyl acetylene and iodo-propyne-nitrile with N,N-diethylacetamide has been studied by infrarouge spectroscopy. The formation constants of 1-1 addition compounds in carbon tetrachloride solutions are reported, and it is shown that iodo-propyne-nitrile is more acidic than iodine.

Les complexes par transfert de charge de l'iode et des dérivés interhalogénés avec des donneurs d'électrons variés ont fait l'objet d'un nombre de travaux considérable ([1]). L'iodure de cyanogène IC ≡ N a été beaucoup moins étudié; des travaux récents comportant la bibliographie antérieure ont été publiés par Th. Zeegers-Huyskens et ses collaborateurs ([2]). En revanche, la complexation des iodo-1 alcynes-1 en solution avec les bases de Lewis n'a pas été étudiée. Signalons cependant, qu'en 1931, Truchet ([3]) a préparé deux « combinaisons moléculaires » solides de l'iodo-1 phénylacétylène avec l'alcool éthylique et l'aniline, et que 1 an plus tard, Rheinbolt et Luyken ([4]) préparent un composé d'addition, le dioxanne-1,4-diiodoacétylène dont le spectre infrarouge à l'état solide a été enregistré par Gagnaux et Susz en 1960 ([5]). Ces derniers estiment que le composé d'addition n'existe pas en solution benzénique. Dans notre laboratoire Sellier ([6]) a établi les propriétés acides de l'atome d'iode fixé sur un carbone *sp* acétylénique.

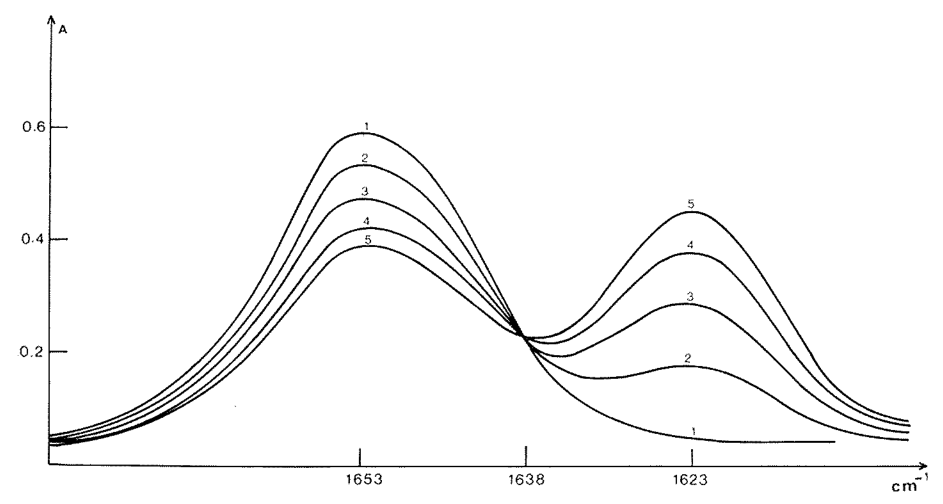
Pour la première fois, nous avons obtenu des résultats quantitatifs se rapportant aux associations moléculaires par transfert de charge entre l'iodo-1 pentyne-1, l'iodo-1 phénylacétylène et l'iodo-propyne-nitrile et le N,N-diéthylacétamide. Bien que, le plus souvent, ce type de complexes soit étudié par spectroscopie électronique, il nous a fallu utiliser l'absorption infrarouge, car la bande $n \rightarrow \sigma^*$ des halogéno-1 alcynes se situe au-dessous de 255 nm, domaine où la plupart des donneurs d'électrons absorbent fortement. La bande du complexe (CTC) se place, quant à elle, à des longueurs d'onde encore plus basses : pour le complexe IC ≡ N-DMSO, Augdahl ([7]) la situe vers 225 nm après une décomposition des bandes du spectre que l'on peut qualifier de hasardeuse.

En spectroscopie infrarouge ou Raman, la bande de la vibration de valence νC — I apparaît très faiblement vers 375 cm^{-1}, son interprétation n'est pas toujours certaine, de plus les mesures quantitatives sont difficiles dans ce domaine (manque d'énergie dans les spectrophotomètres, solvants transparents plutôt rares).

Nous avons déterminé les constantes de complexation en utilisant la vibration de valence de l'amide (Amide I) dont le maximum d'absorption se situe à 1 653 cm^{-1} dans CCl_4 (bande libre).

En ajoutant à une solution d'amide dans CCl_4 à $15 . 10^{-3}$ mole . l^{-1} des quantités croissantes de dérivés iodés l'intensité de la bande Amide I décroît progressivement alors que l'on observe simultanément du côté des bas nombres d'onde l'apparition d'une bande du vibrateur associé ($\Delta\nu \sim 15$ à 30 cm^{-1}) et un point isobestique. Les résultats obtenus montrent

qu'il se forme un complexe unique dans les conditions opératoires choisies. L'emploi de concentrations en dérivés iodés supérieures à celles de l'amide laisse supposer qu'il s'agit d'un complexe de stœchiométrie 1-1. Cette hypothèse est confirmée par les méthodes utilisées pour déterminer les valeurs des constantes d'équilibre K_c (plus particulièrement méthode de Liptay). Comme avec l'iode ou IC≡N, le complexe résulte d'un transfert partiel d'électron de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle vers l'orbitale antiliante de l'iode acétylénique. A titre d'exemple l'absorption de l'amide en présence d'iodopropyne nitrile est reproduite sur la figure.



Variation de l'absorption des bandes « Amide I » libre et associée en solution dans CCl_4 à 20°C en présence d'iodo-propyne-nitrile. C_{DEA} : 0,015 mole^{-1}; trajet optique 0,053 cm; $C_{IC\equiv C-C\equiv N}$ (mole.l^{-1}) : (1) 0; (2) 555.10^{-5}; (3) 116.10^{-4}; (4) 176.10^{-4}; (5) 231.10^{-4}.

Il est connu que les déterminations des constantes d'équilibre de formation de complexes par transfert de charge sont souvent plus difficiles et moins précises en absorption infrarouge qu'en spectroscopie ultraviolette. Nous avons donc utilisé plusieurs méthodes dont certaines ont dû occasionnellement être spécialement adaptées. L'analyse des méthodes sera l'objet d'une publication ultérieure ([8]).

Les constantes d'équilibre

$$(C_2H_5)_2N-C(CH_3)=O + I-C\equiv CX \underset{CCl_4\ (22^\circ C)}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} (C_2H_5)_2N-C(CH_3)=O\ldots I-C\equiv CX$$

obtenues sont rassemblées dans le tableau. Pour comparaison, nous avons mesuré, dans les mêmes conditions, les valeurs de K_c relatives à l'iode et IC≡N associés au N,N-diéthylacétamide. Ce tableau renferme également les écarts de fréquences Δν observés entre les maximums des deux bandes « Amide I » libre et associée.

TABLEAU

Constantes d'équilibre K_c et déplacements de fréquences $\Delta\nu$ « C=O » des complexes étudiés en solutions diluées dans CCl_4 à 22°C

Dérivés iodés	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
K_c ($l.mole^{-1}$)........	50 ± 2,6 ([b]), ([c]), ([e])	1,60 ± 0,15 ([a]), ([b]); 1,2 ± 0,10 ([c]); 1,16 ± 0,12 ([d]); 1,19 ± 0,13 ([e])	0,85 ± 0,08 ([a]), ([b])	140 ± 4 ([b]); 130 ± 11 ([c]), ([e])	8 ± 0,6 ([a]), ([c])
$\Delta\nu$ « C=O » (cm^{-1})........	30	19	17	34,4	47

(A) $I-C\equiv C-C\equiv N$; (B) $I-C\equiv C-C_6H_5$; (C) $I-C\equiv C-C_3H_7$; (D) $I-C\equiv N$; (E) I_2.

Aux concentrations utilisées le rapport des coefficients d'activité des entités à l'équilibre est égal à l'unité (9). ([a]), méthode de Rose et Drago (10); ([b]), méthode de Rose et Drago après décomposition des bandes d'absorption; ([c]), méthode de Liptay (11); ([d]), méthode de Nagakura (12); ([e]), méthode de Barrigand, Orszagh et Tondeur (13).

La constante d'équilibre de formation du complexe iodophénylacétylène-N, N-diéthylacétamide a été déterminée par cinq méthodes différentes. Bien que cette constante soit faible, on constate que les résultats obtenus par spectrophotométrie infrarouge sont très satisfaisants. La décomposition des bandes améliore la valeur K_c calculée par la méthode de Rose et Drago.

Les iodo-1 alcynes-1 donnent avec l'amide des complexes dont la stabilité varie avec le caractère acide de l'iode acétylénique. Ces résultats sont en étroite relation avec ceux obtenus lors de la formation des associations moléculaires par liaison hydrogène avec les alcynes-1 correspondants.

L'acidité des composés iodés étudiés vis-à-vis du N,N-diéthylacétamide décroît dans l'ordre :

$$I-C\equiv N > IC\equiv C-C\equiv N > I_2 > I-C\equiv C-C_6H_5 > IC\equiv C-C_3H_7.$$

Pour les dérivés acétyléniques, elle est fonction du substituant attracteur d'électron.

La corrélation : $\text{Log } K_c^{22°} = 0{,}296\ \Delta\nu - 5{,}15$, est obtenue pour les quatre composés organiques, le point représentatif de l'iode se situant à l'écart de la droite.

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cette anomalie : ou les acides de Lewis iodés appartiennent à une seule famille — l'écart observé avec l'iode étant dû à une perturbation de la constante de force du vibrateur Amide I associé —, ou ils se scindent en deux familles — l'une constituée par l'iode et les dérivés interhalogénés et l'autre par les dérivés acétyléniques et ICN, ces derniers donnant lieu à une complexation par transfert de charge doublée d'une interaction dipôle-dipôle. Ce problème est à l'étude.

Enfin, notons que ces complexes sont très sensibles à l'effet de solvant. En solution benzénique, $IC\equiv N$ et $IC\equiv C-C\equiv N$ s'associent avec le N,N-diéthylacétamide; les valeurs de $K_c^{22°}$ et $\Delta\nu$ sont respectivement égales à 31 ± 3 $l.mole^{-1}$, $\Delta\nu = 42$ cm^{-1} et $12{,}3 \pm 1{,}1$ $l.mole^{-1}$, $\Delta\nu = 34$ cm^{-1}. Les valeurs de K_c sont fortement diminuées alors que les écarts de fréquence $\Delta\nu$ sont augmentés. Le solvant perturbe donc différemment les constantes d'équilibre et la constante de force du vibrateur.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) L. J. ANDREWS, *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 713; S. P. MACGLYNN, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 1113; G. BRIEGLEB *Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin, 1961; L. J. ANDREWS et R. M. KEEFER, *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Holden-Day; R. S. MULLIKEN et W. B. PERSON, *Molecular Complexes*, Wiley, New York, 1969; R. FOSTER, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, Londres, 1969, San Francisco, 1964; F. FOSTER, *Molecular Complexes*, Elek Science, Londres, 1, 1973.

(2) Th. ZEEGERS-HUYSKENS et coll., *Spectroscopy Lett.*, 7, n° 12, 1974, p. 607-614; *Adv. in Mol. Relaxation Processes*, 1975, p. 263-274; *Bull. Soc. Chim. belges*, 84, 1976, p. 861-870; *Spectrochim. Acta*, 32 A, 1976, p. 617-623.

(3) R. TRUCHET, *Ann. Chim.*, 1931, p. 344.

(4) H. RHEINBOLT et H. LUYKEN, *J. Prakt. Chem.*, 133, 1932, p. 284.

(5) P. GAGNAUX et P. B. SUSZ, *Helv. Chim. Acta*, 1960, p. 948.

(6) G. SELLIER, *Thèse de doctorat d'État*, Nantes, 1970.

(7) E. AUGDAHL et P. KLABŒ, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 18-26.

(8) à paraître.

(9) R. S. DRAGO, R. L. CARLSON, N. J. ROSE et D. WENZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3572.

(10) N. J. ROSE et R. S. DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6138.

(11) W. LIPTAY, *Zeit. Elektrochem.*, 65, 1961, p. 375.

(12) S. NAGAKURA et N. GOUTERMAN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 881.

(13) M. BARRIGAND, J. ORSZAGH et J. J. TONDEUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4864; 1973, p. 48-51.

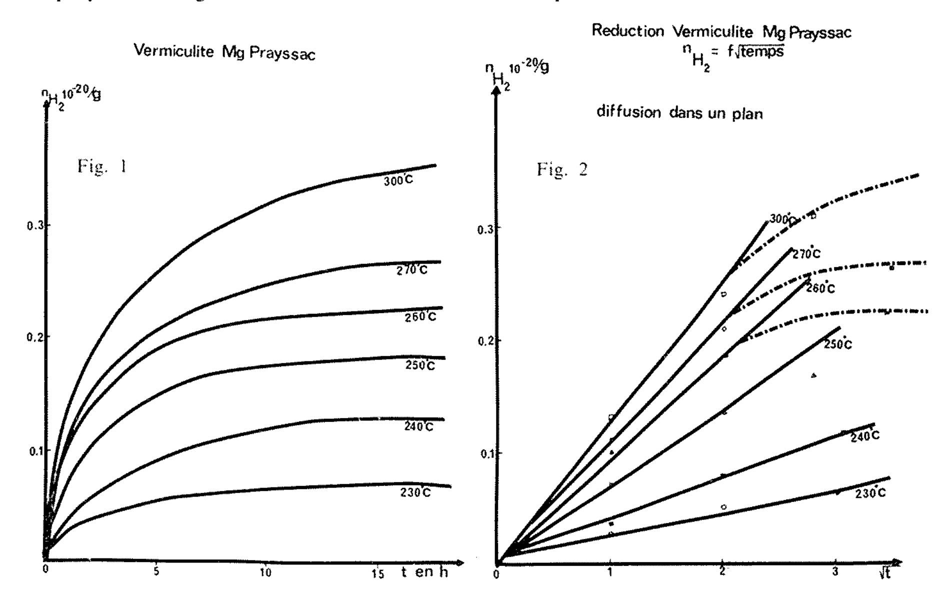
Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes, Chemin de la Houssinière,
44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réduction par l'hydrogène des ions* Fe^{3+} *du réseau dans la vermiculite de Prayssac*. Note (*) de **Mahendra Patel, Maggy Kermarec, Paul Rabette** et **Denise Delafosse**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans la vermiculite naturelle de Prayssac, dans le domaine de température 200-300°C, l'hydrogène réduit le Fe^{3+} en Fe^{2+} de manière incomplète. Un processus équilibré d'oxydo-réduction entraîne une limitation à la réduction. Lorsque le taux de réduction est suffisamment faible le mécanisme du passage de Fe^{3+} en Fe^{2+} est limité par la diffusion de l'hydrogène dans une plaquette.

In Prayssac natural vermiculite, in the temperature range of 200-300°C, *hydrogen reduces* Fe^{3+} *into* Fe^{2+} *only partially. An equilibrium process of oxido-reduction causes a limitation in this reduction. When the degree of reduction is small, the mechanism of passage from* Fe^{3+} *to* Fe^{2+} *is limited by diffusion of hydrogen in lame.*

Un certain nombre de travaux sont relatifs aux processus d'oxydo-réduction du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} dans les phyllosilicates dioctaédriques [(1)-(4)]. Les réactions sont effectuées soit en phase gazeuse, soit en phase liquide et la plupart des auteurs font appel à un mécanisme impliquant la migration simultanée d'électrons et de protons à travers le minéral.



Dans les vermiculites naturelles, phyllosilicates trioctaédriques TOT (2/1) une partie des sites octaédriques sont occupés par des ions Fe^{3+}. Nous présentons l'étude du comportement vis-à-vis de l'hydrogène d'une de ces vermiculites, vermiculite de Prayssac, dans le domaine de stabilité du mode d'empilement 1 M [(5), (6)].

Les courbes de la figure 1 expriment la consommation d'hydrogène en fonction du temps entre 200 et 300°C. Pour toutes les températures de réduction, on observe la formation d'eau piégée dans le doigt froid et la qualité d'eau formée est toujours inférieure à celle correspondant à la consommation d'hydrogène.

Les courbes $n_{H_2} = f$ (temps) sont affines entre elles dans une transformation selon l'axe du temps (jusqu'à $n_{H_2} = 0{,}2 . 10^{-20}/g$). A 300°C, au bout de 20 h, le pourcentage de Fe^{3+} réduit en Fe^{2+} est d'environ de 10 %. La valeur de l'énergie d'activation calculée pour différentes consommations d'hydrogène est voisine de 20 ± 1 kcal/mole.

Considérons les différentes étapes susceptibles d'intervenir dans l'expression de la vitesse. L'ion Fe^{3+} situé dans les sites octaèdriques est entouré de quatre ions O^{2-} partagés entre les octaèdres et tétraèdres et de deux groupes OH ([7]). L'hydrogène peut se chimisorber au voisinage d'un groupe hydroxyle suivant :

$$-Fe^{3+}-OH+\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrows -Fe^{2+}\cdots O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} \leftrightarrows -Fe^{2+}-\square+H_2O$$

Selon la concentration locale d'hydrogène ou de vapeur d'eau, on peut déplacer les équilibres précédents dans un sens ou dans l'autre.

L'allure générale des courbes $n_{H_2}=f(t)$ montre une diminution continue de la vitesse. Compte tenu de la structure feuilletée des échantillons étudiés, l'allure des courbes traduit un mécanisme diffusionnel. Nous supposons que l'élimination des molécules d'eau impose sa vitesse à l'ensemble. Compte tenu de cette hypothèse et en tenant compte de la morphologie du matériau (plaquette), il est possible de défnir un modèle cinétique de diffusion dans un plan en régime quasi stationnaire avec formation d'un front de réaction. Ce modèle conduit à une expression de la forme

$$n_{H_2}^2=k\,D\,t,$$

où n_{H_2} est la consommation d'hydrogène exprimé en molécule/g, D le coefficient de diffusion ($D=D_0\,e^{-E_D/RT}$), k une constante de forme et t le temps. Les courbes expérimentales sont bien conformes à ce modèle jusqu'à $n_{H_2}=0,2.10^{-20}$/g (*fig.* 2). Au-delà, la vitesse diminue plus rapidement. Ceci nous a amené à supposer soit une simple inhibition de la réaction par l'accumulation locale d'eau formée, soit l'intervention d'un processus d'oxydo-réduction agissant dans le sens de l'oxydation au-delà d'une concentration limite de molécules d'eau. Des expériences complémentaires effectuées en résonance paramagnétique électronique nous ont amenés à tenir compte de cette deuxième hypothèse. En effet, lors de cycles successifs de réduction-désorption sous vide à 290°C, on observe une diminution de l'intensité du signal paramagnétique des ions Fe^{3+} lors de la réduction et un accroissement de l'intensité de ce signal après un traitement de désorption sous vide. Ce signal augmente d'autant plus que le temps de désorption est plus long, indiquant une augmentation de la concentration en ions Fe^{3+}.

Des expériences analogues effectuées en spectroscopie de Mössbauer ne montrent pas d'accroissement de la concentration en Fe^{2+} après une semaine de cycles successifs de réduction-désorption.

Ces expériences ne peuvent s'interpréter que par l'existence d'un processus équilibré d'oxydo-réduction. Par désorption l'hydrogène s'élimine rapidement tandis que l'eau s'élimine très lentement. La concentration locale de l'eau formée au cours de la réduction devient alors suffisante pour déplacer l'équilibre précédemment écrit dans le sens de la réoxydation.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

([1]) W. E. Addison et J. H. Sharp, *Clays Clay Miner.* (*Proc. Nat. Conf.*, 11, 1962, p. 95).
([2]) W. Vedder et R. W. T. Wilkins, *Amer. Miner.*, 54, 1969, p. 482.
([3]) A. D. White et J. H. Sharp, *J. Chem. Soc.*, (A), 78, 1971, p. 3062.
([4]) I. Rozenson et L. Heller Kallai, *Clays Clay Miner.*, 24, 1976, p. 271.
([5]) C. de La Calle Vian, *Thèse*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1977.
([6]) M. Patel, *Thèse*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1978.
([7]) R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill, London, 79, 1968.

Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure, C.N.R.S., E.R. n° 133,
Laboratoire de Chimie des solides,
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la migration des ions potassium à la surface des verres sous le bombardement électronique utilisé en spectroscopie Auger.* Note (*) de **Jean-Pierre Lacharme, Daniel Léger** et **Paul Champion,** présentée par M. Ivan Peychès.

L'analyse de la surface de verres binaires K_2O-SiO_2 par spectroscopie Auger fait apparaître une variation de la hauteur du pic Auger du potassium sur les courbes $dN(E)/dE$. Nous supposons que cette variation résulte de la migration des ions K^+ sous l'effet du gradient de potentiel créé par une charge d'espace positive établie sous la surface. Le phénomène dépend à la fois de l'intensité et de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon.

The use of AES *on* K_2O-SiO_2 *glasses involves a variation of the* K *peak amplitude on the* $dN(E)/dE$ *spectra. We suppose that this variation arises from the electromigration of the* K^+ *ions in the field gradient due to the presence of a positive space charge underneath the glass sample surface. This phenomenon is strongly dependent on the primary electron beam intensity and its incidence angle with the surface.*

L'analyse quantitative de la surface de verres contenant des ions potassium par spectroscopie Auger est affectée par la migration de ces ions attirés ou repoussés par des charges électriques qui apparaissent à la surface au cours de la mesure. Des travaux antérieurs [(1), (2), (3)] ont montré que le bombardement d'un verre silico-alcalin par un faisceau d'électrons d'intensité égale ou supérieure à quelques microampères provoque en incidence

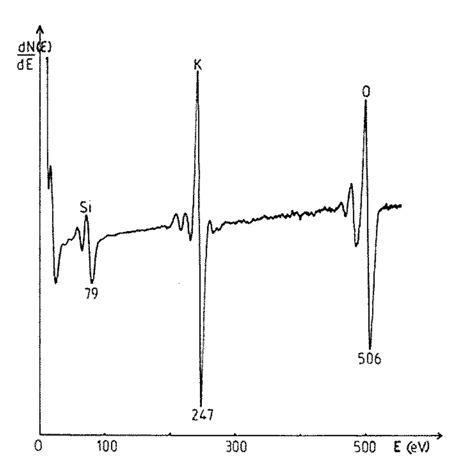


Fig. 1. — Incidence normale E_p 1 500 V; I_f 4.10^{-6} A.
Balayage 100 V/60 s.

rasante la diminution du signal Auger correspondant à l'excitation des ions potassium. Cette diminution du signal apparaît dès le début de la mesure et est attribuée à la migration des cations alcalins de la surface vers l'intérieur du verre, migration due à l'apparition d'une charge surfacique positive.

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées à température ordinaire sur deux verres binaires K_2O, SiO_2 de composition molaire K_2O 15 %, SiO_2 85 % et K_2O 25 %, SiO_2 75 % avec un spectromètre Auger à analyseur cylindrique (C.M.A.) Riber. Pour éviter les phénomènes rapides de charge, la densité du courant sur l'échantillon a été réduite en défocalisant légèrement le faisceau du canon à électrons jusqu'à atteindre un diamètre de spot de l'ordre

de 0,6 mm. Les autres conditions expérimentales concernent : l'énergie primaire E_p des électrons fixée à 1 500 V et la tension de modulation de l'analyseur fixée à 4 V.

Pour opérer sur une surface de verre propre, les mesures ont été réalisées sur des surfaces de fracture de cylindres de verre de 3 mm de diamètre, soit dans l'atmosphère résiduelle de l'enceinte à une pression d'environ 10^{-10} Torr, soit à l'atmosphère ambiante. Dans le deuxième cas l'échantillon fracturé est rapidement placé sous vide dans une chambre d'introduction intermédiaire. Les résultats obtenus selon ces deux modes opératoires n'ont présenté aucune différence significative.

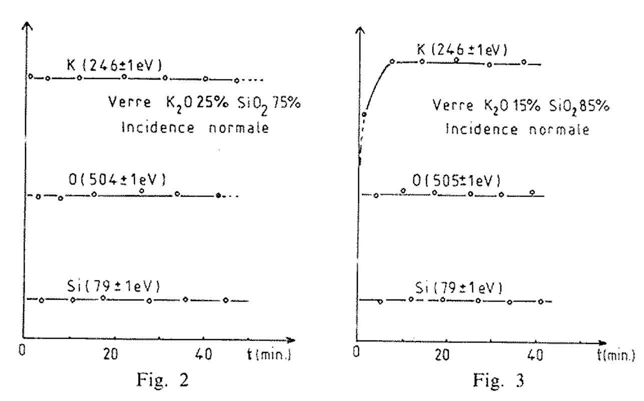


Fig. 2 Fig. 3

Évolution de la hauteur des pics en fonction du temps de bombardement E_p 1 500 V; I_f 5.10^{-7} A; Balayage 100 V/200 s.

Les mesures ont en général été réalisées en bombardant la surface de l'échantillon en incidence normale; on a cependant étudié l'influence de l'angle d'incidence sur les résultats. La variation de la concentration superficielle de trois éléments silicium, oxygène, potassium en fonction du temps de bombardement a été suivie en comparant les hauteurs (pic à pic) des pics correspondant à l'émission Auger de ces éléments sur les spectres $dN(E)/dE$ en fonction de E (exprimé sur la figure en électrons-volts) (*fig.* 1), en supposant que la hauteur des pics est une fonction croissante des concentrations superficielles. Les expériences sur chaque échantillon n'ont pas excédé 90 mn, intervalle de temps pendant lequel n'est apparue aucune contamination par le carbone. La valeur de l'énergie des électrons Auger émis permet de supposer que l'épaisseur de la couche de verre soumise aux mesures n'excède pas 10 Å ([4]). La position des pics principaux des trois éléments analysés est définie à $\pm$ 1 eV.

L'analyse des deux verres dans les conditions énoncées ci-dessus fait apparaître des anomalies. Les hauteurs des pics de chaque élément sont pratiquement identiques au bout de quelques minutes de bombardement et restent constantes pendant toute la suite de l'expérience (*fig.* 2 et 3). On remarque cependant sur la figure 3, lorsque l'expérience est effectuée sur le verre K_2O 15 %, SiO_2 85 %, que pour un faisceau d'électrons d'intensité égale à 5.10^{-7} A, la hauteur du pic de potassium croît rapidement pendant les 5 premières minutes pour atteindre une valeur sensiblement aussi élevée que celle obtenue dans le cas du verre de composition K_2O 25 %, SiO_2 75 %. Ce phénomène est lié à la composition du verre mais aussi à l'intensité du faisceau primaire. En effet les courbes des figures 3 et 4 montrent que le temps mis pour atteindre le palier diminue en fonction de l'augmentation de l'intensité du faisceau. Cette augmentation initiale du signal Auger dont la vitesse de croissance augmente avec l'intensité du faisceau d'électrons ne peut correspondre qu'à un enrichisse-

ment superficiel en alcalins dû à la migration de ces ions vers la surface, résultat en désaccord apparent avec ceux présentés précédemment et mettant en évidence une diminution du signal Auger en fonction du temps ([2]). Cette décroissance n'apparaît en effet que si l'intensité primaire est élevée (*fig.* 4) et dans un intervalle de temps assez important, mais il semble que le phénomène observé par les autres auteurs soit toujours précédé d'une croissance initiale de la hauteur du pic correspondant à l'afflux de cations à la surface cependant à une vitesse telle qu'il n'avait pas été jusqu'ici détecté.

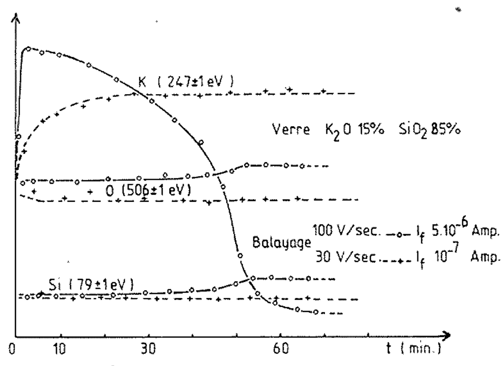


Fig. 4. — Évolution de la hauteur des pics; E_p 1 500 V.

L'angle d'incidence influe également sur le phénomène. La comparaison des courbes des figures 3 et 5 le montre, elles ont été obtenues pour une même intensité du faisceau primaire d'électron (5.10^{-7} A) en incidence normale et en incidence rasante (20°) sur un même échantillon de verre K_2O 15 %, SiO_2 85 %. Dans ce dernier cas le signal Auger pour les trois éléments Si, O, K est de deux à trois fois plus intense. Un déplacement des pics vers des énergies inférieures est aussi observé, il correspond à l'établissement d'un potentiel positif à la surface de plusieurs volts. La diminution du signal Auger du potassium se produit dès le début de l'expérience.

Les phénomènes que nous venons de décrire peuvent être interprétés tout d'abord en incidence normale en supposant qu'une fraction du volume irradié par le faisceau d'électrons se charge positivement. Cette charge positive d'espace s'établit à l'intérieur de l'isolant sur une certaine épaisseur, vraisemblablement plus importante que celle du verre analysé par la spectroscopie Auger (c'est-à-dire celle qui permet la libre sortie des électrons Auger). L'action du champ électrique produit par cette charge positive s'établissant à une certaine profondeur contribue à la migration des ions alcalins vers l'extérieur de cette zone donc en particulier vers la surface ce qui provoque l'augmentation initiale de la concentration en ions alcalins de la surface jusqu'à une valeur limite indépendante de la concentration au sein du verre mais fonction du nombre d'interstices libres et accessibles aux cations alcalins dans l'édifice structural. Le nombre d'interstices étant une donnée seulement structurale cela expliquerait que la concentration superficielle sous l'action du faisceau électronique c'est-à-dire la hauteur maximale du pic Auger du potassium soit pratiquement indépendante de la concentration du verre en alcalin comme le montre les figures 2 et 3. La migration simultanée des alcalins vers l'intérieur du verre à partir de la zone chargée positivement s'accompagne de la diminution de la concentration en potassium dans cette zone; cette dernière en s'étendant, permet ensuite d'accueillir des ions K^+ ayant tout d'abord migré

vers la surface. On observe donc en fin de compte une diminution de la concentration superficielle en ions K^+. C'est à ce phénomène que correspond la diminution du signal Auger du potassium observé sur la figure 4 lorsque l'intensité du faisceau d'électrons est importante. La cinétique du phénomène est liée à l'élévation de température locale due à l'impact du faisceau, cette élévation de température augmentant la mobilité des ions, ceci explique la différence dans les formes des courbes des figures 3 et 4.

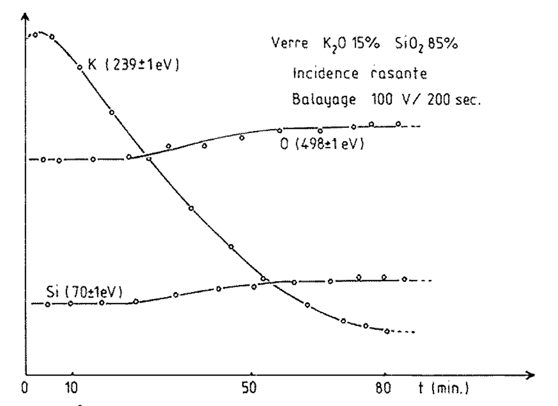


Fig. 5. – Évolution de la hauteur des pics E_p 1 500 V; I_f 5.10⁻⁷ A.

En incidence rasante la pénétration plus faible des électrons primaires dans le matériau favorise l'émission secondaire et crée une charge positive d'espace de plus grande intensité, située à la surface sous une très faible épaisseur. Ceci explique le potentiel positif de plusieurs volts pris par la surface qui décale le potentiel des pics et la brutale diminution du signal Auger des alcalins correspondant à leur migration rapide vers l'intérieur du verre.

(*) Séance du 12 juin 1978.

(¹) B. Goldstein et D. E. Carlson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55, (1), 1972, p. 51.
(²) C. G. Pantano, D. B. Dove et G. Y. Onada, *J. Non Crystalline Sol.*, 19, 1975, p. 41-53.
(³) B. Carrière et B. Blanc, *Surface Sc.*, 64, 1977, p. 209-223.
(⁴) G. Ertl et J. Kruppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, 1974.

Laboratoire des Matériaux, Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les variations de l'excès superficiel apparent d'entropie en présence d'adsorption spécifique d'anions ou de cations.* Note (*) de **René Bennes, Mahmoud Hamdi, Daniel Schuhmann** et **Pierre Vanel,** présentée par M. Fernand Gallais.

On observe une diminution de l'excès superficiel d'entropie apparent avec la concentration d'électrolyte en présence d'une adsorption d'anions ou de cations. On montre dans quelle direction il conviendrait d'étendre les théories de l'adsorption aux interfaces chargées pour essayer d'interpréter quantitativement ce phénomène.

One observes a decrease in the apparent superficial excess of entropy with the concentration of electrolyte when the anion or cation is specifically adsorbed. The general direction in which the theory of the adsorption at a charged interface should be extended in order to interpret quantitatively this effect is indicated.

INTRODUCTION. — La structure des interfaces chargées entre deux milieux dont l'un est une solution électrolytique joue un rôle important dans le cas de systèmes de nature très variée (électrodes, colloïdes, surface de la mer, membranes, etc.). L'étude de cette structure par la thermodynamique interfaciale bénéficie depuis quelques années de nouveaux outils susceptibles de conduire à des progrès notables, la prise en compte théorique du solvant dans l'interphase et la détermination expérimentale de l'excès superficiel d'entropie à partir de mesures sur des électrodes.

Dans le cas le plus simple où les ions de l'électrolyte forment seulement une couche diffuse pour compenser la charge de l'électrode, c'est-à-dire dans le cas de solutions de fluorures de sodium, il a été montré que l'excès superficiel d'entropie varie paraboliquement avec la charge de l'électrode, ne dépend pas de la concentration en électrolyte [(1)-(4)] et augmente linéairement avec la température [(3), (4)]. Ce comportement a été expliqué par l'orientation et la structuration du solvant dans la couche de molécules d'eau au contact avec le métal.

Le comportement est plus complexe en présence d'anions spécifiquement adsorbés (5) liés à la surface du métal par des liaisons du type covalent. On observe alors une augmentation de l'excès superficiel d'entropie du côté des charges positives, proportionnelles à la quantité d'anions adsorbés (1). Dans cette Note, nous présentons et discutons des résultats obtenus au cours de nos études sur l'adsorption de tensioactifs faibles cationiques (ammoniums quaternaires) et neutres (alcools), mettant en évidence un comportement non prévu de l'excès superficiel d'entropie.

RÉSULTATS. — La figure 1 représente les variations de l'excès superficiel d'entropie brut $-\partial\gamma/\partial T$ en fonction de la charge de l'électrode de mercure, pour plusieurs concentrations dans le cas de solutions de chlorure de tétrabutylammonium, à 15°C.

Les mesures ont été effectuées par la mesure du temps de goutte décrite dans les travaux précédents [*voir* en particulier (4)]. On observe encore des courbes paraboliques mais dont le maximum se produit pour une charge plus cathodique que dans le cas de solutions exemptes d'anions adsorbables (environ $-4\,\mu C\,.\,cm^2$). Le fait inattendu est que l'excès superficiel d'entropie autour de 15°C diminue très nettement pour les charges cathodiques quand la concentration augmente. Les mesures concomittantes d'excès superficiels de concentration ont montré que dans ce domaine de charge, l'électrode est pratiquement saturée en cations adsorbés. Les mesures effectuées autour de 35°C conduisent au contraire à une valeur indépendante et de la charge et de la concentration, voisine de $-0{,}25$ erg. $cm^{-2}\,.\,K^{-1}$.

La figure 2 représente des courbes du même type relevées à 15°C à partir de solutions de KCl dans des mélanges eau-terbutanol à 2 % d'alcool en poids. On observe cette fois la diminution quand la concentration augmente du côté des charges positives. Le même phénomène a été observé pour des solutions de KBr exemptes d'alcool ([6]).

DISCUSSION. — Comme l'influence de la concentration se produit vers les charges les plus anodiques ou les plus cathodiques suivant que les solutions contiennent respectivement des anions ou des cations adsorbables, il est naturel de relier le phénomène observé à l'adsorption spécifique. Cependant, le sens de variation est apparemment contradictoire avec l'augmentation proportionnelle à l'adsorption quand la charge varie en présence d'anions adsorbables.

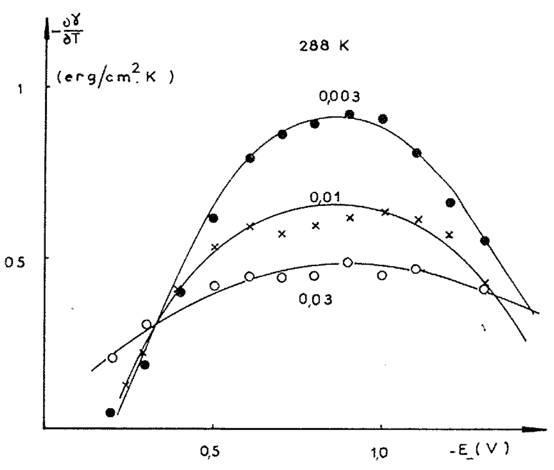


Fig. 1. — Variation de la dérivée de la tension interfaciale mercure solution par rapport à la température en fonction du potentiel appliqué (électrode Ag/AgCl). Influence de la concentration dans le cas de solution de chlorure de tétrabutylammonium-eau à 15°C.

Avant de pouvoir interpréter quantitativement cette anomalie, il est indispensable de développer la thermodynamique des interfaces chargées en tenant compte de l'adsorption du solvant et des interactions avec les autres adsorbats d'une façon plus rigoureuse que des théories usuelles ne le permettent. Celles-ci envisagent en effet simplement l'adsorption comme un remplacement du solvant adsorbé par d'autres entités issues de la solution. Les résultats de la théorie d'Erikson ([7]) qui ignore tout effet électrique ont été appliqués à l'adsorption sur le mercure de substances neutres à potentiel constant [([8]), ([9])], mais elle ne peut être appliquée que dans le cas d'ions adsorbés où les effets électrostatiques doivent être déterminants.

L'une des caractéristiques principales des approches récentes de la thermodynamique interfaciale consiste à considérer l'interphase comme une phase condensée en équilibre avec les milieux adjacents où on peut définir le coefficient d'activité et le volume molaire partiel de chaque constituant. En adoptant ce point de vue, nous avons pu montrer que les interactions eau-terbutanol dans la double couche étaient très voisines de celles régnant dans un mélange (volumique) dont les fractions molaires seraient identiques à celles régnant dans l'interphase ([10]). Nous avons de même mis en évidence la présence d'associations ioniques

entre les anions et les cations tétrabutylammonium adsorbés [11], qui n'apparaissent en solution que pour des concentrations élevées. Or, si l'adsorbat n'est pas chargé électriquement, on peut écrire [7] :

$$\text{(1)} \qquad A_i^\sigma \gamma - A_i^{\sigma 0} \gamma_i^0 = RT \ln (a_i^\sigma / a_i^\alpha),$$

où γ désigne la tension interfaciale, A_i l'aire molaire du constituant i (volume molaire divisé par l'épaisseur de l'interphase, a_i l'activité correspondante. Les indices supérieurs α et σ se rapportent à la solution et à l'interphase respectivement et l'indice supérieur zéro est relatif au cas idéal où le constituant serait pur. Cette équation montre que la tension interfaciale et l'isotherme d'adsorption dépendent de l'aire molaire partielle. On a observé pour des solutions d'ammoniums quaternaires que le volume molaire partiel ne varie pas de façon monotone avec la concentration et dépend de la température, phénomène expliqué par les interactions ions-solvant (formation de chlatrates hydrates) [12].

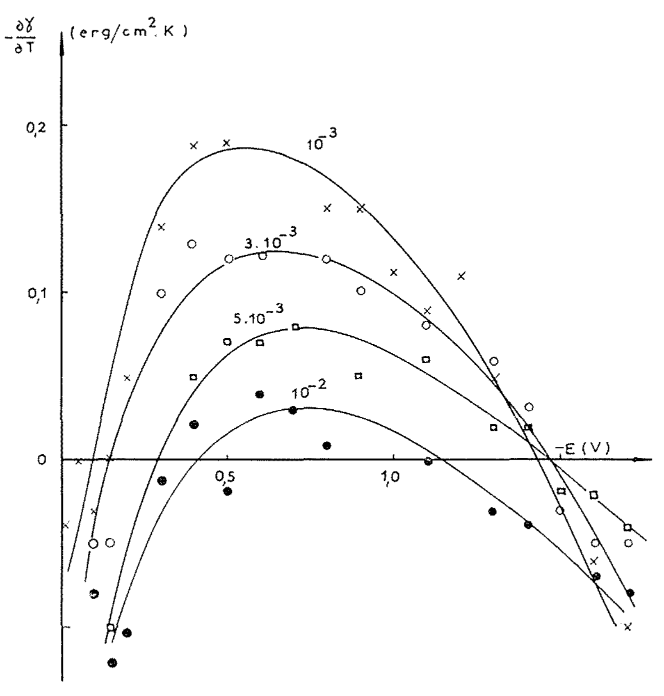


Fig. 2. — Variation de la dérivée de la tension interfaciale mercure-solution par rapport à la température, en fonction du potentiel. Influence de la concentration du KCl dans un mélange eau-tertiobutanol 2 % par volume.

En transposant l'équation (1) au cas de l'adsorption spécifique, a_i^σ devrait représenter l'activité interfaciale du sel et non pas de l'ion adsorbable lui-même. Il doit donc apparaître un terme correctif difficile à évaluer simplement. Il reste que le terme $\partial\gamma/\partial T$ doit dépendre des propriétés de l'aire molaire partielle comme le suggère l'équation (1), comme dans le cas des substances neutres.

D'autre part, l'existence d'associations ioniques dans les solutions concentrées semble un phénomène très général que l'on rencontre également dans les solutions minérales et qui est favorisé par l'addition d'un solvant organique tel que le terbutanol. On a donc à considérer la

superposition de paires par exemple et d'anions et de cations non appariés dans l'interphase ([11]). La répartition entre les différents états doit être réglée par des constantes d'équilibre fonction de la température. On peut donc s'attendre à ce que $\partial\gamma/\partial T$ dépende de ces équilibres. Il est probable que les deux effets interviennent simultanément pour expliquer le comportement observé.

CONCLUSION. — Cette étude qui fait partie d'une série de travaux entrepris par notre groupe sur l'adsorption aux électrodes de tensioactifs, illustre l'intérêt de la détermination de l'excès superficiel global d'entropie. Les résultats obtenus et leur discussion à la lumière des connaissances actuelles dans la thermodynamique des solutions et des interfaces montre la nécessité de développer la théorie de l'adsorption en précisant le rôle des interactions ion-ion et ion-solvant sous l'influence du champ électrique interfacial.

(*) Séance du 26 juin 1978.

([1]) G. J. HILLS et S. HSIEH, *J. Electroanal. Chem.*, 58, 1975, p. 289.
([2]) N. C. CUONG, C. V. d'ALKAINE, A. JENARD et H. D. HURWITZ, *ibid.*, 51, 1974, p. 377.
([3]) J. A. HARRISON, J. E. B. RANDLES et D. J. SCHIFFRIN, *ibid.*, 48, 1973, p. 359.
([4]) D. SCHUHMANN, P. VANEL et C. BERTRAND, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 643.
([5]) H. D. HURWITZ, M. H. CHARLES, C. V. d'ALKAINE et A. JENARD, 27th *Meeting of the I.S.E.*, Zürich, 1976, Extended abstract n° 204.
([6]) P. VANEL, *Thèse d'État*, Montpellier, 1975; *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 287.
([7]) J. C. ERIKSON, *Arkiv. för Kemi*, 26, 1966, p. 49.
([8]) J. E. B. RANDLES, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1972, p. 389.
([9]) J. E. B. RANDLES, *ibid.*, 65, 1975, p. 775.
([10]) A. MAZHAR, D. SCHUHMANN et R. BENNES, Communication à la Société de Chimie physique méditerranéenne, réunion du 4 mars 1978, Résumé dans *J. Chim. Phys.* (à paraître).
([11]) M. HAMDI, D. SCHUHMANN et P. VANEL, Communication à la même réunion.
([12]) W. Y. WEN et S. SAITO, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2639.

C.N.R.S. Groupe de Recherche Physicochimie des Interfaces,
Route de Mende, B. P. n° 5051, 34033 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.* Note (*) de **Bernard Lips, Guy Perachon** et **Jack Thourey,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Une étude des enthalpies de mélange et de dilution de l'acide fluorhydrique dans l'acide chlorhydrique a été entreprise. Cette recherche a permis la mise au point d'un appareillage particulier permettant de travailler dans des milieux très corrosifs.

Measurements of heat of mixing and dilution of aqueous hydrofluoric acid in aqueous hydrochloric acid have been carried out at different concentrations. Special equipments have been constructed owing to the very agressive behaviar of the solutions.

1. Introduction. — L'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique à l'état standard ou en solution aqueuse a été déterminée par de nombreux auteurs [(1), (2), (3)].

Cependant, lors de la détermination d'enthalpie de formation de fluorures par calorimétrie de réaction, il est souvent nécessaire d'utiliser des milieux différents de l'eau pure. Il est par exemple fréquent de dissoudre ces sels dans des solutions d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. Pour atteindre ces valeurs, il est indispensable de connaître l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique dans une solution d'acide chlorhydrique. Connaissant l'enthalpie de formation de l'acide fluorhydrique en milieu aqueux, il nous suffit de déterminer l'enthalpie de dilution dans une solution d'acide chlorhydrique.

2. Appareillage. — Pour mesurer les enthalpies de dilution, nous utilisons un calorimètre à flux de liquide « LKB 10700-1 » mis au point par Wadsö [(4), (5)].

Les solutions sont injectées dans une cellule en or, placée entre des éléments thermoélectriques donnant une tension proportionnelle au flux thermique qui les traverse. La sensibilité d'un tel montage est de 10^{-6} W.

Les solutions doivent être injectées à des vitesses parfaitement constantes. Pour cela nous disposons de deux pompes à seringue « Braun Perfusor IV ». Ces pompes permettent de régler les débits de façon discontinue, le piston étant entraîné à l'aide d'un moteur synchrone par l'intermédiaire d'une boîte de vitesse comportant 10 rapports.

Le problème le plus délicat à résoudre est celui de la seringue. Nous devons en effet disposer d'un appareil de volume suffisant (20 cm^3), non attaquable par HF et parfaitement étanche.

Nous avons donc conçu une seringue entièrement réalisée en « Soreflon », matériel inerte vis-à-vis de HF. Le piston coulisse librement dans le corps de la seringue. L'étanchéité est assurée seulement à l'extrémité du corps de la seringue par serrage du piston dans un soufflet en « Soreflon » maintenu à l'aide d'un écrou également en « Soreflon » (*fig.* 1).

3. Résultats expérimentaux. — (*a*) *Principe des mesures et calculs.* — Dans le présent travail, nous avons mesuré les enthalpies de dilution de l'acide fluorhydrique dans des solutions d'acide chlorhydrique de concentration donnée. Pour un même système ($HF/HCl/H_2O$), la concentration en acide chlorhydrique doit rester constante pendant la dilution pour que la chaleur absorbée ou dégagée corresponde uniquement à l'enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique.

La dilution se fera donc par mélange de deux solutions A et B :

— A, solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration [HCl];

— B, solution aqueuse d'acides fluorhydrique et chlorhydrique de concentration en [HCl] identique à la précédente et de concentration $[HF]_i$.

Après mélange, nous obtenons une solution C de concentration [HCl] en acide chlorhydrique et de concentration $[HF]_f$ en acide fluorhydrique.

Connaissant les débits d'injection A et B, nous pouvons calculer $[HF]_f$ et en faisant varier ces mêmes débits nous pouvons tracer à partir d'une solution initiale B, la courbe de dilution de HF.

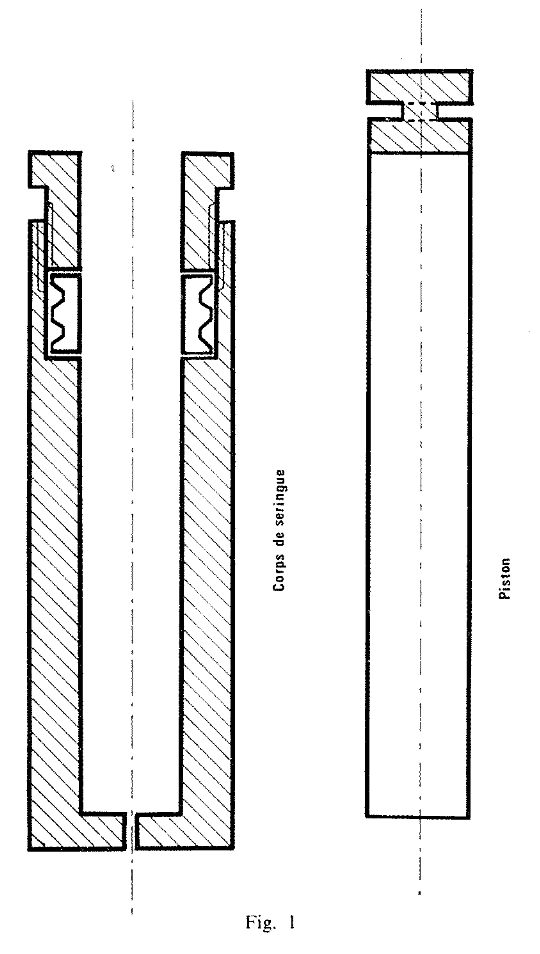


Fig. 1

En fait, il n'est pas possible de faire varier le rapport des débits dans un domaine très étendu. Pour obtenir l'ensemble de la courbe de dilution, il faut donc partir de solutions initiales B différentes; les différentes portions de courbes étant assemblées par superposition partielle.

(*b*) *Enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique dans l'eau.* – Afin de vérifier notre méthode de mesure et de calcul, nous avons tracé (*fig.* 2) la courbe de dilution de l'acide fluorhydrique dans l'eau (variation de l'enthalpie de dilution en fonction de $\log_{10} [HF]_f$).

Cette courbe a été obtenue en partant de quatre solutions initiales B ayant respectivement des concentrations en acide fluorhydrique de $[HF]_i = 20{,}2$ N, 14,4 N, 2,88 N et 0,281 N.

Les valeurs obtenues lors de la dilution de chacune de ces solutions sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Enthalpies de dilution de l'acide fluorhydrique dans l'eau

$[HF]_i$ (moles/l)	$[HF]_f$ (moles/l)	$\overline{\Delta H}_{dil}$ $[HF]_i \rightarrow [HF]_f$ (cal/mole) Essai 1	Essai 2	$[HF]_i$ (moles/l)	$[HF]_f$ (moles/l)	$\overline{\Delta H}_{dil}$ $[HF]_i \rightarrow [HF]_f$ Essai 1	Essai 2
20,2	10,71	− 340	− 332	2,88	1,54	− 13	− 16
20,2	7,41	− 410	− 414	2,88	1,05	− 19	− 20
20,2	3,80	− 436	− 448	2,88	0,543	− 36	− 36
20,2	2,04	− 461	− 492	2,88	0,291	− 78	− 73
20,2	1,07	− 484	− 469	2,88	0,153	− 117	− 124
20,2	0,44	− 528	− 511	2,88	0,063	− 248	− 275
14,4	7,70	− 130	− 131	0,281	0,103	− 96	−
14,4	5,26	− 159	− 159	0,281	0,062 8	− 164	−
14,4	2,70	− 178	− 174	0,281	0,035 3	− 302	−
14,4	1,45	− 199	− 190	0,281	0,015 2	− 560	−
14,4	0,763	− 204	− 196	0,281	0,063 2	− 908	−
14,4	0,315	− 235	−	−	−	−	−

Nous avons porté sur le même graphe (*fig.* 2) la courbe de dilution de l'acide fluorhydrique obtenue à partir des valeurs données par la littérature ([8]). Nos résultats sont en bon accord avec ces valeurs.

TABLEAU II

Enthalpies de dilution de l'acide fluorhydrique dans l'acide chlorhydrique 0,4 N

$[HF]_i$ (moles/l)	$[HF]_f$ (moles/l)	$\overline{\Delta H}_{dil}$ $[HF]_i \rightarrow [HF]_f$ (cal/mole) Essai 1	Essai 2	$[HF]_i$ (moles/l)	$[HF]_f$ (moles/l)	$\overline{\Delta H}_{dil}$ $[HF]_i \rightarrow [HF]_f$ (cal/mole) Essai 1	Essai 2
20,2	10,71	− 355	−	2,88	1,544	+ 7	+ 6
20,2	7,41	− 429	−	2,88	1,053	+ 13	+ 13
20,2	3,80	− 478	−	2,88	0,543	+ 21	+ 21
20,2	2,04	− 467	−	2,88	0,291	+ 25	+ 26
20,2	1,07	− 429	−	2,88	0,153	+ 23	+ 28
20,2	0,44	− 475	−	2,88	0,063	+ 20	−
14,4	7,70	− 181	− 186	0,576	0,308	+ 5	+ 5
14,4	5,26	− 228	− 228	0,576	0,210	+ 8	+ 7
14,4	2,70	− 223	− 233	0,576	0,108	+ 8	−
14,4	1,45	− 218	− 234	0,576	0,058 1	− 5	− 15
14,4	0,763	− 214	− 209	0,576	0,030 5	− 19	− 16
14,4	0,315	− 214	− 203	0,576	0,012 6	− 72	− 76

(*c*) *Enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique dans de l'acide chlorhydrique* 0,4 N. — Par la même méthode, nous avons mesuré les enthalpies de dilution de l'acide fluorhydrique dans de l'acide chlorhydrique 0,4 N. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau II. La courbe de dilution de l'acide fluorhydrique dans HCl 0,4 N est représentée sur la figure 3.

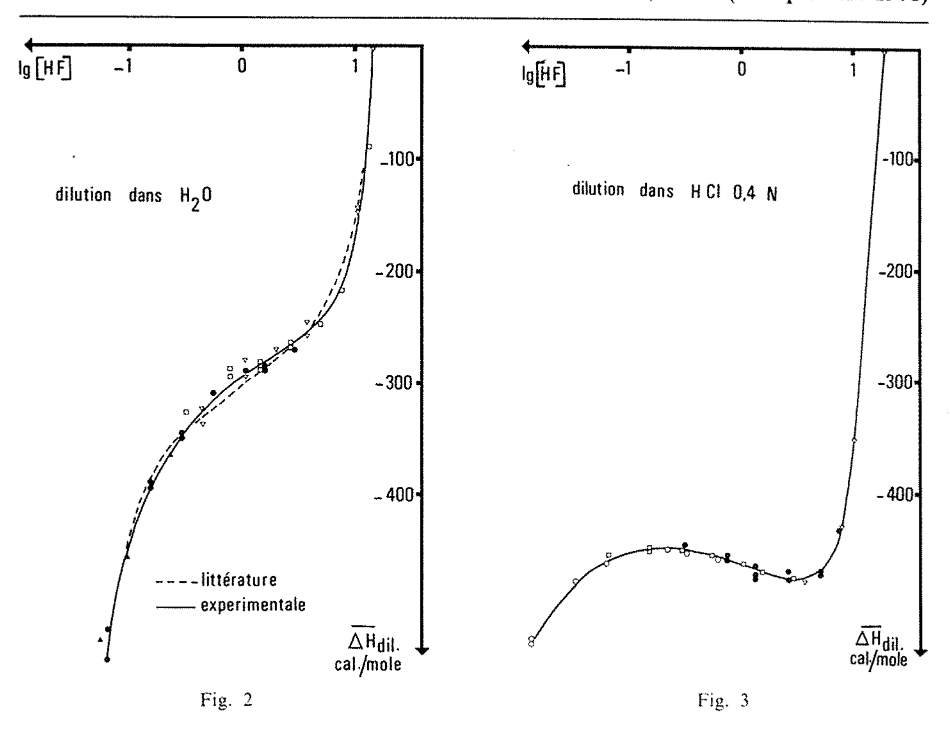


Fig. 2

Fig. 3

IV. Conclusion. — Nous constatons sur cet exemple que la présence d'acide chlorhydrique modifie de façon très sensible l'allure de la courbe de dilution. Il sera donc nécessaire de tenir compte de cette différence d'enthalpie de dilution de HF entre l'eau et les solutions chlorhydriques, en particulier lors de la mesure d'enthalpies de réaction de fluorures dans l'acide chlorhydrique ou de chlorures dans l'acide fluorhydrique. Ces corrections seront d'autant plus importantes que la solution sera plus concentrée en acide chlorhydrique, le milieu étant alors plus éloigné de l'eau pure.

L'ensemble des résultats concernant un plus grand domaine de concentrations en HCl fera l'objet d'une publication ultérieure, plus détaillée.

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) V. P. Vasil'ev et E. V. Kozlovski, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 19, (1), 1974, p. 147-148.
(2) M. Salomon et B. K. Stevenson, *J. Chem. Engng. Data*, 19, n° 1, 1974, p. 42-44.
(3) H. M. Feder, W. N. Hubbard, S. S. Wire et J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1148-1150.
(4) I. Wadsö, *Science Tooks*, 13, n° 2, 1966, p. 33-39.
(5) I. Wadsö et P. Monk, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1842-1852.
(6) *Handbook of Chemistry and Physics*, 53e éd.

Laboratoire de Physicochimie minérale associé au C.N.R.S. n° 116,
Laboratoire de Thermochimie minérale, I.N.S.A., bât. 401, 69621 *Villeurbanne Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE. – *Effet de l'oxygène sur la réaction de Belousof-Zhabotinsky.* Note (*) de **Jean-Claude Roux** et **Annie Rossi,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On montre que la réaction de Belousof-Zhabotinsky consomme de l'oxygène et que l'influence de cette consommation sur le comportement oscillant, liée à la concentration de l'acide malonique peut s'interpréter aisément dans le cadre du modèle proposé par Noyes.

Oxygen is consumed in the Belousov-Zhabotinsky reaction modifying the oscillatory behaviour in a way connected to the concentration of malonic acid. This behaviour can easily be interpreted in the frame of the Noyes model.

De nombreux auteurs s'accordent à reconnaître que l'oxygène joue un rôle dans la réaction de Belousof-Zhabotinsky (B. Z.) que ce soit pour le développement des structures dissipatives spatiales (couche mince) ou celui des structures dissipatives temporelles (oscillations chimiques en réacteur agité) ([1]). Cette action est certainement à relier à l'influence de l'agitation sur cette même réaction [([2]), ([3])] comme De Kepper et coll. ([4]) l'ont fait remarquer. C'est à l'élucidation de l'effet de l'oxygène dans la réaction de B. Z. qu'est consacrée la présente Note.

Résultats. – (1) Les résultats portés sur la figure 1 confirment l'importance du rôle de l'oxygène dans la réaction de B. Z. En réacteur ouvert entretenu ([5]), soumis aux contraintes suivantes :

$$|NaBrO_3|_0 = 0{,}125 \text{ mole/l}; \qquad |H_2SO_4|_0 = 0{,}187 \text{ mole/l};$$

$$|MA|_0 = 0{,}30 \text{ mole/l}; \text{ (acide malonique)};$$

$$|MnSO_4|_0 = 0{,}00125 \text{ mole/l}; \qquad T_0 = 25{,}5^\circ C;$$

$$\tau = 8{,}5 \text{ mn (temps de renouvellement du réacteur)},$$

où les réponses mesurées sont le potentiel électrochimique, la concentration du gaz carbonique dissous et celle de l'oxygène dissous mesurées par des électrodes spécifiques, la réaction « respire » : elle absorbe de l'oxygène et dégage du gaz carbonique à chaque oscillation, le dégagement de CO_2 étant à peu près simultané de l'absorption de l'oxygène. (Ce dernier est fourni au système par l'alimentation continue des réactifs saturés d'air et par échange à la surface libre du réacteur).

(2) Seul Noyes ([6]) a proposé un mécanisme pour l'action de l'oxygène : la capture par ce dernier des radicaux BrO_2 formés de façon transitoire dans la réduction du bromate par les ions céreux. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré dans le même réacteur la concentration de l'oxygène au cours de cette réduction à diverses concentrations de bromate et de cérium et à diverses températures : *nous n'avons jamais observé de consommation mesurable d'oxygène dans ces conditions.*

Par contre, si nous alimentons le réacteur avec de l'acide malonique (MA) et du sulfate cérique, l'oxygène disparaît rapidement, sa concentration dans le réacteur demeurant nulle (à la sensibilité de l'électrode près) en dépit de l'alimentation en réactifs (MA et Ce^{4+}) saturés d'air.

L'oxydation de l'acide malonique par les ions cériques s'accompagne donc d'une importante consommation d'oxygène. Cette oxydation a certainement lieu dans la réaction de B. Z. car les ions cériques y apparaissent par oxydation des ions céreux par le bromate. Il

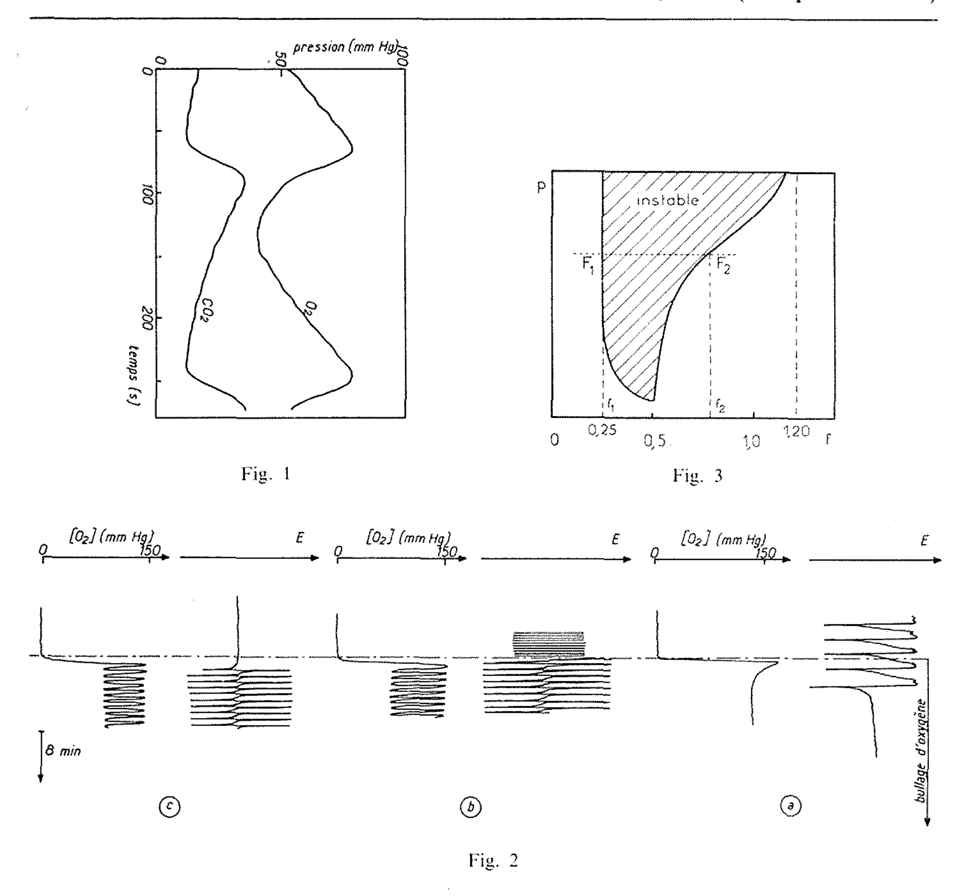


Fig. 1

Fig. 3

Fig. 2

Fig. 1. — Concentration en oxygène et en gaz carbonique dissous au cours de la réaction de B. Z.

Fig. 2. — Influence d'un flux d'oxygène surajouté sur la réaction de B. Z.; les contraintes correspondant aux expériences (*a*), (*b*) et (*c*) sont précisées dans le texte. E est le potentiel électrochimique.

Fig. 3. — Diagramme de stabilité du modèle de Noyes extrait de ([8]); P ne dépend que de la concentration en bromate et bromomalonate.

paraît donc logique d'attribuer l'action de l'oxygène dans la réaction de B. Z. à la réaction d'oxydation de l'acide malonique. C'est ce que nous avons essayé de confirmer par les expériences suivantes :

(3) Dans la réaction de B.Z. soumise aux contraintes fixées suivantes :

$$|KBrO_3|_0 = 0{,}01 \text{ mole/l}; \quad |Ce_2(SO_4)_3|_0 = 0{,}001 \text{ mole/l};$$
$$|H_2SO_4|_0 = 1{,}5 \text{ mole/l}; \quad T_0 = 40°C; \quad \tau = 4 \text{ mn},$$

nous avons utilisé des concentrations variables en acide malonique, la réaction oscille si la concentration de l'acide malonique est comprise entre les limites M_1 et M_2 :

$$M_1 = 0{,}015 \text{ mole/l}; \quad M_2 = 0{,}35 \text{ mole/l},$$

en accord avec le diagramme des états dans l'espace des contraintes déjà publié ([4]).

Comme précédemment l'alimentation continue du réacteur est assurée à partir de solutions saturées d'air; la surface libre du réacteur est en contact avec l'air. Un flux d'oxygène permet éventuellement d'augmenter la quantité d'oxygène dissous dans le réacteur.

Des résultats ainsi obtenus (*fig.* 2) se dégagent les conclusions suivantes :

(1) *en absence de flux d'oxygène la concentration de ce corps est toujours nulle dans le réacteur (à la sensibilité de notre appareil de mesure);*

(2) *le flux d'oxygène provoque les effets remarquables suivants :*

(*a*) arrêt des oscillations lorsque $|MA|$ est un peu supérieur à M_1 ($|MA| = 0{,}018$ mole/l);

(*b*) augmentation de la période des oscillations lorsque $|MA|$ est compris entre M_1 et M_2 $|MA| = 0{,}30$ mole/l;

(*c*) mise en oscillation du système lorsque $|MA|$ est un peu supérieur à M_2 ($|MA| = 0{,}4$ mole/l).

INTERPRÉTATION. – L'une des étapes principales du schéma réactionnel proposé par Field et Noyes ([7]) pour rendre compte de la réaction de B. Z., est l'oxydation de l'acide malonique par les ions céreux, étape M_5 de ce modèle, résumé par :

$$M_5 : \quad Ce^{4+} \rightarrow f\,Br^-.$$

Les études théoriques de ce modèle [*voir* ([8]) pour une revue récente] montrent que le modèle de Noyes ne peut donner lieu à des oscillations que si f est compris entre 0,25 et 1,21.

Une étude détaillée de l'étape M_5 ([9]) a montré que globalement les deux réactions (1) et (2) sont en compétition :

$$(1) \quad 4\,Ce^{4+} + BrCH(COOH)_2 + 2\,H_2O \rightarrow Br^- + 4\,Ce^{3+} + HCOOH + 2\,CO_2 + 5\,H^+,$$

$$(2) \quad 4\,Ce^{4+} + BrCH(COOH)_2 + HOBr + H_2O \rightarrow 2\,Br^- + 4\,Ce^{3+} + 3\,CO_2 + 6\,H^+.$$

Ceci conduirait à $0{,}25 < f < 0{,}5$ si tous les ions Ce^{4+} réagissaient selon (1) ou (2). En fait, il n'en est rien : la réaction de ces mêmes ions cériques est plus rapide avec l'acide malonique ([9]) :

$$(3) \quad Ce^{4+} + CH_2(COOH)_2 \rightarrow Ce^{3+} + \dot{C}H(COOH)_2 + H^+,$$

qu'avec l'acide bromomalonique ce qui donne à f une valeur certainement inférieure à 0,25 ([10]); f peut être cependant supérieur à cette limite si les radicaux malonyle formés en (3) initient la séquence (4) (5) :

$$(4) \quad \dot{C}H(COOH)_2 + CHBr(COOH)_2 \rightarrow CH_2(COOH)_2 + \dot{C}Br(COOH)_2,$$

$$(5) \quad \dot{C}Br(COOH)_2 + H_2O \rightarrow Br^- + H^+ + OH\dot{C}(COOH)_2.$$

Nous avons montré, ci-dessus, que la réaction (3) s'accompagnait d'une importante consommation d'oxygène. Elle est attribuable à

$$(6) \quad \dot{C}H(COOH)_2 + O_2 \rightarrow \dot{O}OC(COOH)_2,$$

étant donné la très grande réactivité de ce type de radicaux avec l'oxygène [([11]), ([12])].

Ainsi il est clair que, en présence d'oxygène, la compétition des réactions (4) et (6) diminuant la quantité d'ions bromure formés par ion cérique réduit, entraînera une diminution de f.

Par ailleurs, l'acide malonique étant toujours en excès, la concentration moyenne de l'acide bromomalonique est certainement peu dépendante de celle de l'acide malonique — dans le modèle de Noyes elle est considérée comme totalement indépendante. Par suite, le seul effet prévisible de l'augmentation de la concentration de l'acide malonique sera de favoriser la réaction (3) aux dépens des réactions (1) et/ou (2). La séquence de réactions (3) → (5) produisant un ion bromure par ion cérique réduit alors que les réactions (1) et/ou (2) produisent au mieux un ion bromure pour deux ions cériques, il est clair que f croît avec $|MA|$.

Les expériences faites à $|MA|$ variable, toutes autres contraintes fixées, sont donc situées sur une droite d'ordonnée constante (en pointillés sur la figure 3). Les limites M_1 et M_2 correspondent respectivement aux points F_1 et F_2.

Il est maintenant compréhensible qu'un état instable représenté par un point proche de F_1 puisse être rendu stable par un flux d'oxygène (qui diminue f) et qu'un état stable proche de F_2 puisse être rendu oscillant par un flux d'oxygène.

En conclusion, l'interprétation que nous proposons du rôle de l'oxygène dans la réaction de B.Z. prend en compte l'essentiel de nos résultats expérimentaux en se basant sur les résultats d'études cinétiques effectuées par ailleurs. L'importance et le rôle du facteur f de l'étape M_5 sont confirmés. Il est clair que, en réacteur fermé, cette consommation d'oxygène au cours de la phase d'induction ne peut plus être négligée.

(*) Séance du 12 juin 1978.

(1) Voir par exemple, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 9, 1974.

(2) G. J. Kasperek et T. J. Bruice, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 382.

(3) A. M. Zhabotinskii, *Biological and Biochemical Oscillators*, p. 89; B. Chance, E. Pye, A. Ghosh et B. Hess, Academic Press, éd., New York, 1973.

(4) P. de Kepper, A. Rossi et A. Pacault, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 371.

(5) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 157. A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanusse et A. Rossi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

(6) R. M. Noyes, (1), p. 84.

(7) R. J. Field et R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 1877. Nous adopterons ici la formulation du modèle de Noyes donnée par Tyson (8).

(8) J. J. Tyson, *Lecture Notes in Biomathematics*, 10, 1976.

(9) J. J. Jwo et R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5422.

(10) R. M. Noyes et J. J. Jwo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5431.

(11) G. E. Adams et R. L. Willson, *Trans. Far. Soc.*, 65, 1969, p. 2981.

(12) B. H. J. Bielski et J. M. Gebicki, *Adv. Radiat. Chem.*, II, 1970, p. 177.

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire, 33405 Talence Cedex.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur une proposition de mise en œuvre d'un mécanisme chimique d'interactions radicalaires en vue de la réduction des oxydes de l'azote dans les effluents de combustion.* Note (*) de **Jean-Claude Boettner, Françoise Gaillard-Cusin** et **Henri James,** présentée par M. Paul Laffitte.

La présence d'ammoniac dans un milieu de postcombustion peut conduire à la réduction de la concentration du monoxyde d'azote. Ceci est la conséquence d'une interaction de chaînes radicalaires concernant les intermédiaires NH_i, à savoir une compétition entre leur oxydation avec formation de monoxyde d'azote et leur affinité particulière pour ce dernier composé.

The decay of NO *in combustion effluents can be achieved through addition of nitrogen compounds. The purpose of this work is to describe chain interactions during the* $CO-O_2$ *reaction, seeded with varying amounts of* NO *and proceeding with* NH_3 *as an additive.*

The behaviour of NH_3 *towards transient species of* CO *combustion leads to* NH_i *radical formation. Consequently, a competition occurs between the oxidation path of* NH_i *to* NO *and the selective destruction of this compound according to the following scheme:*

degradation

oxidation

$$(O, OH, H)+NH_3 \rightarrow NH_i + \begin{cases} \text{NO (formation)} \\ \text{NO (initial)} \end{cases} \rightarrow N_2$$

Outre la formation de NO « thermique » [(1), (2), (3)] et de NO « précoce » [(2), (4)], une part importante des émissions d'oxydes de l'azote dans les combustions est en relation étroite avec *la présence de composés azotés dans les combustibles fossiles* (NO « combustible » ou « fuel » NO) [(5), (7)].

La production du monoxyde d'azote résulte, dans ces conditions (2), de la formation d'espèces radicalaires azotées transitoires, suivie de l'oxydation radicalaire de ces intermédiaires.

Toutefois, il a été montré qu'*une diminution du taux de formation de* NO pouvait être obtenue par *adjonction* d'un autre composé azoté au mélange combustible [(6), (7)]. Cette observation tient au fait que les radicaux intermédiaires sont susceptibles d'être activement sollicités par ce type de composés, notamment NO, avec formation d'azote moléculaire.

Les rôles antagonistes ainsi joués par les radicaux azotés, relativement à la production des oxydes de l'azote, peuvent être mis à profit pour la lutte contre cette nuisance par leur judicieuse mise en œuvre.

Le milieu gazeux *postflamme* d'un mélange hydrocarbure-air peut, s'il renferme suffisamment d'oxyde de carbone et d'oxygène, être raisonnablement assimilé à celui que l'on observe *dans la zone de réactions lentes* du domaine de combustion de CO (8). L'additif choisi étant *l'ammoniac*, le système chimique ainsi constitué, relativement simple ($CO/O_2/NH_3$/inerte), permet de s'abstraire des incidences de formation tant du NO « thermique » que du NO « précoce » observées dans la flamme. C'est en conséquence dans ces conditions d'évolution réactionnelle que l'étude, selon la méthode statique, est effectuée.

La définition des conditions expérimentales propices à la réalisation de l'étude analytique quantitative a été établie à partir de la mesure de retards τ (dus à l'inhibition de la réaction $CO-O_2$ par l'ammoniac) (9), préalables à l'atteinte du maximum de l'activité photonique de la réaction. Les variations caractéristiques obtenues pour ces grandeurs en fonction de la pression, à température constante, permettent en effet d'établir le diagramme de combus-

tion de l'oxyde de carbone en présence de NH_3 (*fig.* 1); la limite L_1 séparant un domaine d'explosions différées de l'oxyde de carbone [domaine « en péninsule » ([8])] d'un domaine de réactions lentes différées de haute pression.

Du point de vue des analyses, par chromatographie en phase gazeuse (CO, O_2, N_2, CO_2, inerte) ou au moyen d'un détecteur à chimiluminescence (NO_x), on peut montrer que :

— au-dessous de la limite L_1, il se forme *très peu* d'oxydes d'azote au cours de la période τ (*fig.* 2 *a*). Seule, l'explosion qui se produit au terme de ce délai entraîne, simultanément à une émission lumineuse intense, *une forte accumulation de* NO, en relation étroite avec une production notable de porteurs de chaînes de la réaction $CO-O_2$ à cet instant;

— au-delà de cette limite, la production finale d'oxydes d'azote reste faible (*fig.* 2 *b*).

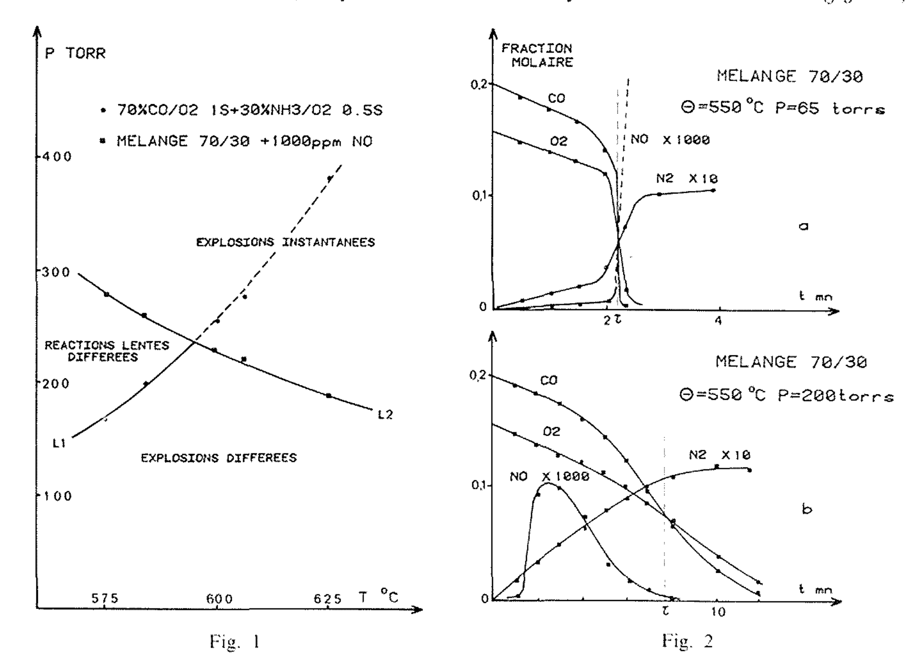


Fig. 1 Fig. 2

Cependant, on constate que cette concentration finale est la conséquence d'une accumulation continue de NO dès les premiers instants de la réaction, suivie du passage par un maximum, puis d'une *décroissance* de la concentration de ce composé *avant* la fin de la période d'inhibition.

Cette observation, que nous recherchions, à savoir *la consommation du monoxyde d'azote, apparaît donc caractéristique du domaine de réactions lentes* et l'allure particulière présentée par la variation de sa concentration au cours du temps doit être attribuée aux comportements antagonistes, précédemment exposés, des espèces radicalaires azotées issues de l'ammoniac.

Pour appuyer cette hypothèse, nous avons envisagé de confronter la formation de NO au cours des processus réactionnels qui viennent d'être décrits à celle que l'on obtient au cours de l'évolution du même système réactionnel *contenant initialement des quantités variables de monoxyde d'azote* (comprises entre 10^3 et 10^4 parties par million). On observe dans ces conditions :

— des explosions instantanées et extrêmement lumineuses à hautes pressions, que l'on n'observait pas en l'absence initiale de NO. La zone d'activité réactionnelle intense qui

leur correspond est délimitée par un nouveau lieu L_2 (*fig.* 1) au-dessous duquel on retrouve (par valeurs de pression décroissantes) :

— des réactions lentes différées, puis des explosions différées, au-dessous de 600°C;

— exclusivement des explosions différées, au-dessus de 600°C (*fig.* 1).

On doit remarquer toutefois que, si le monoxyde d'azote apparaît être un *promoteur* du phénomène explosif de hautes pressions, son effet sur les réactions différées aux pressions inférieures n'est pas le même *suivant le domaine de températures*; en effet : au-dessous de 600°C, les retards τ augmentent avec l'addition initiale de NO (effet *inhibiteur*), alors qu'au-dessus de cette température, ils diminuent (effet *promoteur*).

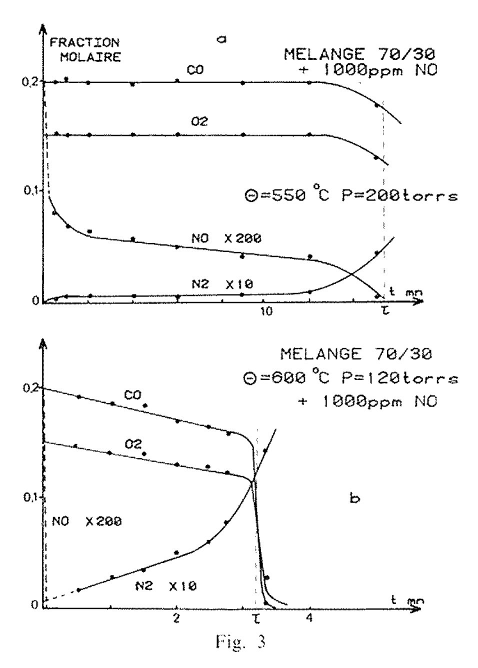


Fig. 3

L'action de NO, variable en fonction du domaine expérimental considéré, est reflétée par les résultats concernant les dosages de ce composé au cours de la période d'inhibition. Ceux-ci ne sont réalisables que pour les pressions inférieures au lieu L_2, c'est-à-dire pour lesquelles une période d'inhibition est observable. On montre que :

— au-dessous de 600°C, la concentration de NO *décroît très rapidement* au début de la réaction et atteint *un état d'équilibre* de faible niveau, auquel est associé un quasi-blocage de la réaction $CO-O_2$ (*fig.* 3 *a*);

— au-dessus de 600°C, la décroissance de NO est si rapide que nos moyens d'observation ne permettent plus de le détecter. On sait néanmoins qu'*il a réagi totalement* puisqu'il est transformé quantitativement en azote (*fig.* 3 *b*).

Ces résultats, en cours d'exploitation, permettant d'avancer un certain nombre d'explications au plan de la cinétique et du mécanisme sous-jacents.

Il y a lieu en effet d'envisager que la capture, par NH_3, des porteurs de chaînes de la réaction $CO-O_2$ (O, OH, H) conduise à la formation rapide de radicaux monoazotés (NH_i) :

$$NH_3 \xrightarrow{O,\,OH,\,H} NH_i.$$

Le comportement ultérieur de ces radicaux est d'une importance fondamentale pour l'effet recherché. Si leur réactivité vis-à-vis des mêmes porteurs de chaînes conduit en effet, simultanément à leur dégradation, à *la formation de monoxyde d'azote*, l'accumulation de ce dernier composé est susceptible d'interactions radicalaires avec les intermédiaires azotés, selon l'étape rapide [(5), (10)] :

$$NH_i + NO \rightarrow N_2 + \ldots$$

entraînant *sa disparition progressive* du milieu réactionnel.

Cette conception est schématisée de la manière suivante :

dégradation (et recombinaison radicalaire)

oxydation

$$(O, OH, H) + NH_3 \rightarrow NH_i + \begin{cases} NO \text{ (formation)} \\ NO \text{ (initial)} \end{cases} \rightarrow N_2$$

L'état d'équilibre concernant la concentration finale en monoxyde d'azote découle nécessairement de l'interdépendance entre les étapes intéressant l'espèce NH_i. Le faible niveau qui peut, nous l'avons observé, être rapidement atteint pour cet état d'équilibre, témoigne du bien-fondé de notre proposition de réduction des oxydes d'azote dans les effluents de combustion.

(*) Séance du 3 juillet 1978.

(1) G. DE SOETE, *15th Symp. (Intern.) on Combustion*, 1974, p. 1093-1102.
(2) G. DE SOETE, *R.I.F.P.*, 28, (1), 1973, p. 95-108.
(3) C. MEYER et G. DE SOETE, *Rev. Gen. Thermique*, 142, 1973, p. 913-928.
(4) K. HOYERMANN et H. JANDER, 2e *Symp. Intern. Dyn. Reac. Chim.*, Padoue, 1975.
(5) C. P. FENIMORE, *Comb. and Flame*, 26, 1976, p. 249-256.
(6) R. FLAGAN, S. GALANT et J. APPLETON, *Comb. and Flame*, 22, 1974, p. 299-311.
(7) J. C. DECHAUX et G. DE SOETE, 2e *Symp. Europ. sur la Combustion*, Orléans, 1975, p. 278-284.
(8) F. GAILLARD-CUSIN et H. JAMES, *Journ. Chim. Phys.*, 1973, p. 507.
(9) H. JAMES et P. LAFFITTE, *Rev. Inst. Français Pétrole*, 13, 1958, p. 349-358.
(10) R. LESCLAUX, P. V. KHE, P. DEZAUZIER et J. C. SOULIGNAC, *Chem. Phys. Letters*, 35, n° 4, 1975, p. 493-497.

C.N.R.S., Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, 1 C, avenue de la Recherche scientifique, 45045 Orléans Cedex.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude voltampérométrique de composés organiques solides dispersés dans des électrodes de carbone, rigides et poreuses à l'électrolyte.* Note (*) de **Gérard Matricali, Jean-François Dufeu** et **Michel Guillou,** présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats obtenus lors des études voltampérométriques de matériaux organiques, peu solubles, dispersés dans des électrodes de carbone poreuses à l'électrolyte, présentent une relative diversité. On s'est efforcé d'en systématiser l'analyse en réalisant des essais sur un modèle d'électrode aisément reproductible, pour différents systèmes électrochimiques de même nature.

The results obtained during the voltampere studies of not very soluble organic materials dispersed in carbon electrodes which are porous to the electrolyte, are relatively varied. We have tried to systematize the analysis of these results by carrying our tests, on one sort of electrode which can be easily reproduced, for different electrochemical systems of a similar kind.

INTRODUCTION. — Un récent développement a été donné à l'étude des électrodes poreuses de carbone utilisées en tant que support de réactions électrochimiques. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux électrodes imprégnées d'électrolyte aqueux, susceptibles d'assurer la mise en œuvre électrochimique de matériaux organiques monomères non conducteurs, qui assurent à l'opposé des électrodes classiques une propagation des transformations électrochimiques en profondeur.

Les études voltampérométriques réalisées sur ce type d'électrode ont conduit jusqu'à présent à des résultats sensiblement variables selon les auteurs ([1]) à ([4]), qui peuvent s'expliquer par des conditions expérimentales différentes.

Nous nous sommes proposé de systématiser cette analyse en choisissant un modèle d'électrode aisément reproductible, en envisageant une étude sur une large plage de vitesse de balayage, en réalisant des essais pour plusieurs systèmes électrochimiques de même nature dans des conditions analogues de conditionnement.

MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE. — Les électrodes ont été réalisées selon une technique déjà décrite par ailleurs ([2]) par pastillage de 200 à 300 mg d'un mélange intime de noir de fumée, de « téflon », à raison de 5 à 10 % de la masse totale et de matière active en proportion inférieure ou égale à 5 %.

Les matériaux actifs étudiés ont été l'anthraquinone 9-10, le chloranile, le diaminodurène et l'orthodianisidine.

Les pastilles une fois mises en place dans une cellule électrochimique appropriée ([5]) sont conditionnées pendant 24 h en présence d'électrolyte (H_2SO_4 environ 3,5 N pour les deux premiers, KCl environ 4 M pour les deux derniers).

Les cellules ainsi préparées sont introduites en tant qu'électrodes de travail dans des montages classiques à trois électrodes, la référence étant selon le milieu électrolytique considéré soit constituée par le système Hg/Hg_2SO_4 en milieu K_2SO_4 saturé, soit par Hg/Hg_2Cl_2 en présence de KCl saturé.

La gamme de vitesse de balayage explorée s'est étendue de 0,1 à 1 000 mV/mn.

RÉSULTATS. — Les tracés voltampérométriques réalisés ont permis de préciser les lois de variation des intensités et des tensions de pic (I_p et E_p) et d'étudier les valeurs prises par le rapport $E_0 = (E_p^{ox} + E_p^{red})/2$.

La figure 1 représente les variations de $I_p/\sqrt{v}$ et montre que pour les dérivés quinoniques étudiés, il n'y a pas de variation sensible de ce rapport avec la vitesse de balayage. Pour les fonctions diamines conjuguées, on observe deux zones de variations.

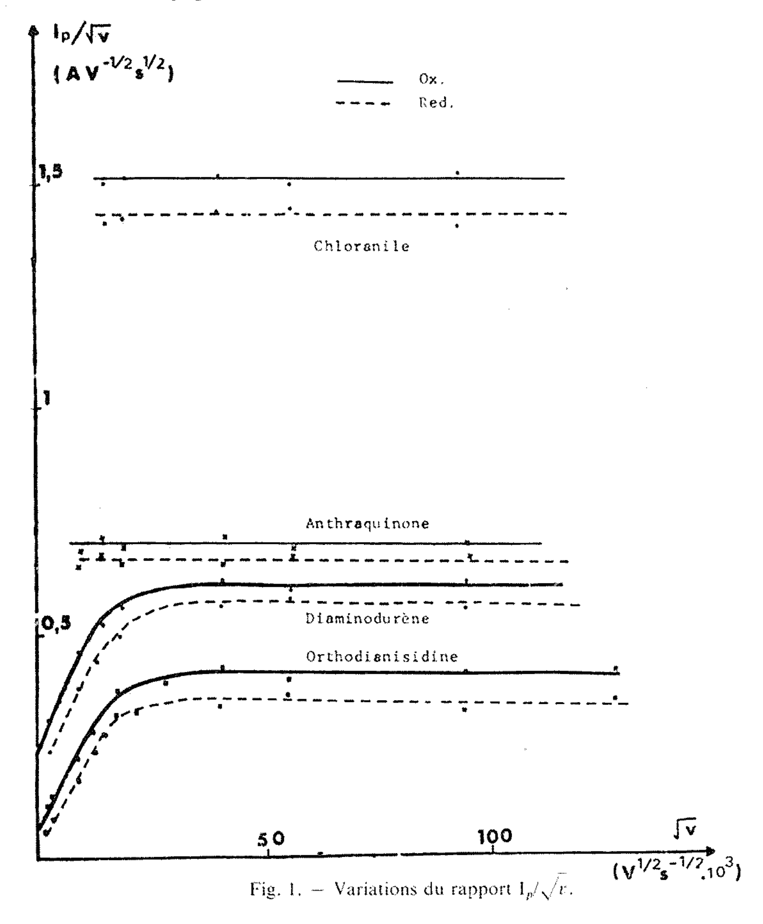


Fig. 1. — Variations du rapport $I_p/\sqrt{v}$.

L'étude des valeurs obtenues pour E_0 indique, aux incertitudes de mesure près, que cette grandeur est constante pour chacun des systèmes électrochimiques étudiés dans un conditionnement électrolytique donné.

Les valeurs obtenues sont respectivement :

80 ± 2 mV/ENH pour l'anthraquinone;

641 ± 2 mV/ENH pour le chloranile;

158 ± 2 mV/ENH pour le diaminodurène;

404 ± 2 mV/ENH pour l'orthodianisidine.

La figure 2 représente les variations de la valeur absolue de $(E_p - E_0)/\sqrt{v}$. Elle montre que ce rapport présente deux zones de variation pour l'ensemble des cas étudiés.

Interprétation et conclusion. — Les résultats présentés à la figure 1 traduisent une variation de l'intensité de pic I_p selon une loi du type

$$I_p = \pm K \sqrt{v}. \tag{1}$$

pour l'ensemble des composés dans le cas des vitesses de balayage supérieures à 10-20 mV/mn. Cette variation est en accord avec les lois générales de la voltampérométrie et a déjà été observée pour des composés analogues [(1), (2)], elle a été attribuée à la propagation de la transformation au sein de l'électrode hétérogène.

Aux plus faibles vitesses l'équation (1) ne semble vérifiée que pour les composés quinoniques et devient, pour les fonctions diamines conjuguées

(2) $$I_p = \pm K' . v.$$

Cette différence peut être attribuée à l'existence d'une phase solubilisée non négligeable de ces derniers composés qui permet d'assimiler l'électrode poreuse à un système fermé où les concentrations des espèces sont supposées suivre la loi de Nernst (6). Le transfert électrochimique s'identifie alors à celui mis en œuvre dans des électrodes en couches minces, dans la zone de vitesse de balayage considérée.

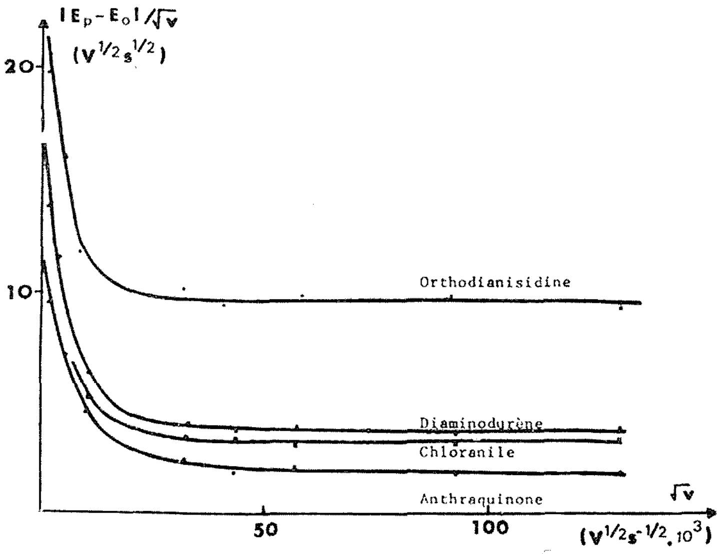


Fig. 2. — Variations du rapport $|E_p - E_0|/\sqrt{v}$.

Les valeurs du rapport $E_0 = (E_p^{ox} + E_p^{red})/2$ obtenues lors de l'étude des différents composés, coïncident avec les valeurs mesurées, dans les mêmes conditions de mise en œuvre, lors de la détermination des potentiels d'équilibre caractéristiques de ces différents systèmes [(2), (5), (7)].

Les résultats présentés à la figure 2 traduisent aux vitesses élevées une variation de la tension de pic E_p selon une loi du type

(3) $$E_p = E_0 \pm k . \sqrt{v}.$$

Ces observations conduisent à remarquer, comme nous l'avions déjà observé dans des travaux antérieurs (8), qu'à vitesse élevée il existe une relation linéaire entre I_p et E_p obtenue par combinaison des équations 1 et 3 :

(4) $$E_p = E_0 + \frac{k}{K} I_p.$$

Dans cette relation k/K est une constante indépendante de la vitesse de balayage et liée à la concentration de l'électrolyte qui imprègne l'électrode comme le montre la figure 3 dans le cas de l'anthraquinone ([8]).

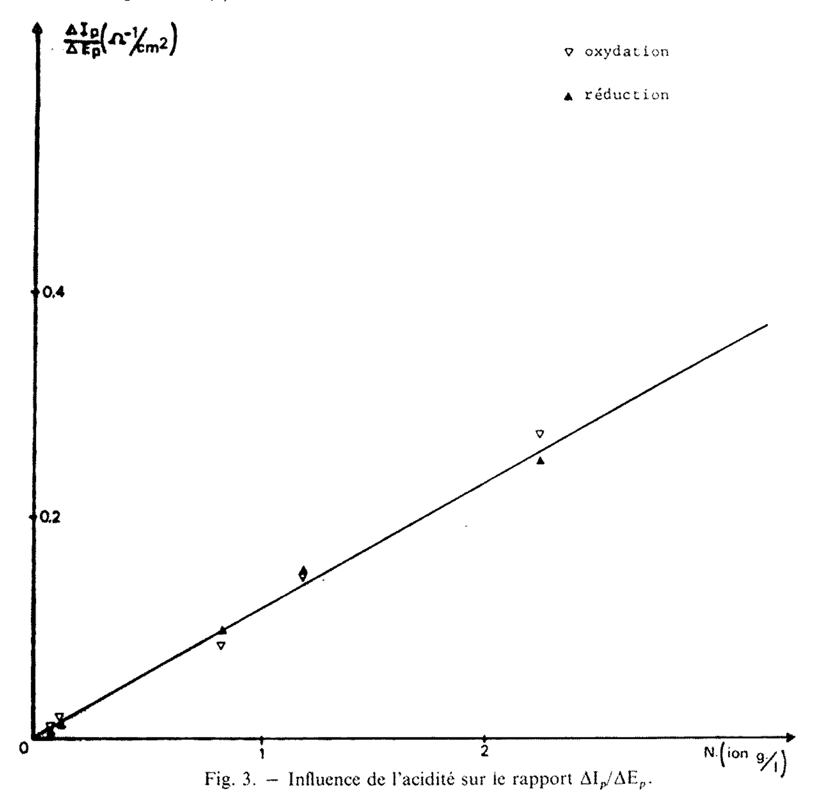


Fig. 3. — Influence de l'acidité sur le rapport $\Delta I_p/\Delta E_p$.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sur des échantillons contenant de faibles proportions de matières actives (équations 1, 3 et 4) ont confirmé les observations réalisées antérieurement sur des électrodes constituées avec des proportions plus élevées (50 à 70 %) en ce qui concerne les variations de I_p et E_p en fonction de la vitesse de balayage [([2]), ([8]) et ([9])].

(*) Séance du 3 juillet 1978.

([1]) D. Bauer et P. Gaillochet, *Electrochimica Acta*, 19, 1974, p. 597.
([2]) G. Matricali, M. Dieng, J.-F. Dufeu et M. Guillou, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 301.
([3]) R. Vallot et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 759.
([4]) S. Beaudoin, R. Vallot et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 5.
([5]) G. Matricali, M. Dieng, J.-F. Dufeu et M. Guillou, *Electrochimica Acta*, 21, 1976, p. 943.
([6]) A. T. Hubbard et F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 58.
(7) J.-F. Dufeu, G. Matricali, M. Dieng et M. Guillou, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 223.
([8]) G. Matricali, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Université Paris-VI, 1974.
([9]) J.-F. Dufeu, *Thèse 3e cycle*, Université Paris-XII, 1978.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux, Université Paris-XII, avenue du Général-de-Gaulle, 94010, Créteil Cedex

SPECTROCHIMIE. — *Formation d'oxyde de carbone à l'état triplet par transfert de spin à partir de l'argon excité par décharge micro-onde*. Note (*) de **Éric Dartus, Odile Dessaux** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

Par transfert de spin à partir d'argon excité par décharge micro-onde les systèmes de CO : $c\,^3\Pi$-$a\,^3\Pi$, $b\,^3\Sigma$-$a\,^3\Pi$, $A\,^1\Pi$-$X\,^1\Sigma$ et les bandes de Kaplan qui n'avaient pu être identifiés précédemment par cette technique sont caractérisés. Ce procédé simple et économique de production de CO triplet est une étape prometteuse pour l'étude de la réaction de fixation de cette molécule sur des composés organiques.

By spin transfer from argon excited in a microwave discharge, the systems of CO: $c\,^3\Pi$-$a\,^3\Pi$, $b\,^3\Sigma$-$a\,^3\Pi$, $A\,^1\Pi$-$X\,^1\Sigma$ *and the Kaplan bands are characterized. This simple and cheap process for production of triplet* CO *is a promising first step in the study of fixation reaction of this molecule on organic compounds.*

Dans le cadre d'une étude des réactions de synthèse impliquant la fixation chimique de l'azote ou de la molécule isoélectronique CO en prenant comme intermédiaire les premiers états triplets métastables de ces molécules, nous avons recherché un procédé simple et économique de production de ces espèces excitées.

Bien que N_2 et CO soient des molécules isoélectroniques, leurs premiers états triplets ne sont pas de même nature électronique : $^3\Sigma$ dans le premier cas, $^3\Pi$ dans l'autre. $N_2(^3\Sigma)$ peut être produit à partir de l'azote excité dans une décharge électrique ([1]). Cette méthode est inapplicable à CO car cette molécule est alors décomposée. Aussi pour la production d'oxyde de carbone à l'état triplet qui est l'objet de ce travail notre choix s'est-il porté sur une méthode de transfert de spin à partir d'atomes d'argon (^3P) suivant la réaction :

$$\mathrm{Ar}(^3P) + \mathrm{CO}(^1\Sigma) \rightarrow \mathrm{Ar}(^1S_0) + \mathrm{CO}\ \text{(triplet)}.$$

Les réactions de transfert à partir d'atomes de gaz rare métastables ont fait l'objet de nombreux travaux ([2]). Les méthodes d'excitation des atomes de gaz rare utilisées à cet effet sont multiples : impact électronique, cathode creuse, décharge micro-onde. Ce dernier procédé a retenu notre attention pour sa simplicité et sa fiabilité. Utilisant cette technique, J. F. Prince, C. B. Collins et W. W. Robertson ([3]) ne caractérisent que la formation d'états excités singulets $C\,^1\Sigma$ et $A\,^1\Pi$ de CO, ces auteurs mentionnent en outre la présence d'une « structure complexe » entre 300 et 420 nm. Il faut toutefois signaler qu'en excitant l'argon dans un tube à cathode creuse D. H. Stedman et D. W. Setser ([4]) détectent CO triplet.

L'argon [pureté 99,995 p. cent, teneur en $H_2O < 5.10^{-6}$, en azote $< 400.10^{-6}$ en $CO < 0{,}5.10^{-6}$ ([5])], après passage dans un piège à azote liquide pour éliminer les traces d'eau, est excité à l'aide d'une cavité résonnante du type H. P. Broïda ([6]) reliée à un générateur d'ondes centimétriques fonctionnant dans la bande légale des 2 450 MHz. La chambre réactionnelle, en quartz, est constituée d'un tube de 30 mm de diamètre extérieur et de 80 mm de long. L'arrivée de CO (pureté 99,9995 p. cent) s'effectue grâce à un capillaire de 2 mm de diamètre intérieur, incliné à $\pi/3$ par rapport au conduit d'arrivée de l'argon excité. Le débit de pompage est de 25 m^3/h à une pression de 1 torr. L'addition de CO à l'argon entraîne la formation d'une zone chimiluminescente bleue intense en forme de dard. Les conditions optimales d'obtention de CO triplet sont déterminées en suivant le spectre de cette émission à l'aide d'un monochromateur à réseau blazé à 250 nm dans le 1er ordre, d'un photo-multiplicateur « RCA 1P28 » et d'une table traçante « Servotrace PE ». Les caractéristiques opératoires suivantes sont alors retenues : pression totale : 0,6 torr; pression partielle de CO : 0,1 torr; puissance débitée par le générateur micro-onde : 40 W, observation de la lumi-

nescence à la pointe du dard. L'attribution univoque des bandes observées est rendue difficile par des émissions de traces de CO dans l'argon seul ([5]) et par l'observation du 2ᵉ système positif de N_2. Aussi le dispositif de détection précédent est remplacé par un spectrographe « Hilger et Watts, Medium Quartz E 498 » équipé de plaques photographiques « Kodak Spectrum Analysis n° 1 ». La dispersion est de 0,1 nm/mm vers 250 nm. Les temps de pose nécessaires varient de 5 à 10 mn.

Dans la zone spectrale, s'étendant de 213 à 340 nm, sont identifiées outre les émissions du 2ᵉ système positif de N_2, les systèmes caractéristiques de CO :

– $c\,^3\Pi \rightarrow a\,^3\Pi$ ou système 3A;

– $b\,^3\Sigma \rightarrow a\,^3\Pi$ 3ᵉ système positif et système 5B;

– $A\,^1\Pi \rightarrow X\,^1\Pi$ 4ᵉ système positif;

– les bandes de Kaplan appartenant à une transition non encore identifiée.

L'intensité des systèmes triplets de CO est bien supérieure à celle du système singulet observé. On peut ainsi supposer une prédominance des états triplets dans la formation de CO et d'après les règles de sélection régissant les transitions électroniques, un peuplement favorisé de l'état métastable $^3\Pi$.

Ce procédé simple et économique de production de CO triplet constitue une première étape prometteuse permettant d'envisager l'étude des réactions de fixation de cette molécule sur des composés organiques, en particulier de dérivés halogénés du type CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_5Cl, $C_6H_5CH_2Cl$.

(*) Séance du 19 juin 1978.

([1]) O. Dessaux, *Thèse*, Paris, 1968.
([2]) D. H. Stedman et D. W. Setser, *Progress in Reaction Kinetics*, 6, part. 4, 1971.
([3]) J. F. Prince, C. B. Collins et W. W. Robertson, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2619.
([4]) D. H. Stedman et D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 3957.
([5]) J. Fournier, J. Deson et C. Vermeil, *Opt. Comm.*, 16, 1976, p. 110.
([6]) H. P. Broida, F. C. Fehsenfeld et K. M. Evenson, N.B.S. Report 8701, cavity n° 5, 1964.

Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres C_2,
Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. – *Spectres de vibration de l'acide furanne 3-carboxylique et de son sel de potassium,* Note (*) de **Geneviève Cassanas, Éliane Fabrègue** et **Lucette Bardet,** présentée par M. René Lucas.

L'analyse des spectres de vibration infrarouge et Raman montre que l'acide furanne 3-carboxylique et son sel de potassium en solution aqueuse appartiennent au groupe de symétrie C_s; une attribution des fréquences fondamentales est proposée.

The analysis of the infrared and Raman spectra reveals that the furan 3-carboxylic acid and its potassium salt in aqueous solution belong to the C_s point group; an assignment of fundamental frequencies is proposed.

Poursuivant notre étude sur les acides carboxyliques en série furannique, nous nous proposons d'analyser par spectroscopie Raman et infrarouge les structures de l'acide furonique et de son sel de potassium en solution aqueuse. A notre connaissance, les dérivés 3-substitués du furanne n'ont pas fait l'objet de travail approfondi. Nos tentatives d'attribution des fréquences fondamentales sont basées sur les études vibrationnelles du furanne et du furanne 3-*d* faites par Rico et coll. ([1]) ainsi que sur nos résultats précédents obtenus sur le furanne 2-carboxylate de sodium en solution aqueuse ([2]) et l'acide furoïque correspondant ([3]).

Les fréquences expérimentales de l'acide furonique et de son dérivé deutérié en solution aqueuse sont données dans le tableau I, celles de l'ion correspondant dans le tableau II.

Dans cette Note, nous étudierons d'abord les vibrations du cycle furannique 3-substitué, puis celles caractéristiques des substituants des acides 3-COOH et 3-COOD, et de l'ion 3-COO^-.

I. Vibrations du squelette furannique 3-substitué. – Dans l'hypothèse de symétrie C_s, les vibrations fondamentales des furanne 3-X se décomposent en 15 A′ et 6 A″.

(*a*) *Vibrations « planes »*. – Les raies 3 160, 3 140 et 3 110 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations ν_{CH}.

Les huit autres vibrations planes caractéristiques du cycle furannique attendues dans la région 1 600-1 000 cm^{-1} (vibrations de valence du noyau couplées aux vibrations de déformation δ_{CH}) se manifestent à 1 580, 1 510, 1 368, 1 240, 1 210, 1 160, 1 080 et 1 016 cm^{-1} dans les spectres Raman des solutions aqueuses du furanne 3-carboxylate de potassium, et à 1 580, 1 515, 1 378, 1 242, 1 185, 1 160, 1 088 et 1 015 cm^{-1} dans les spectres des solutions aqueuses de l'acide 3-COOH, aucune différence notoire n'étant remarquée dans le composé 3-COOD en solution dans D_2O.

Dans la région inférieure à 1 000 cm^{-1}, la très forte raie Raman polarisée 970 cm^{-1} est attribuable à la vibration ν_{CX} du composé acide et de son sel : elle se déplace à 962 cm^{-1} dans l'acide deutérié. Les deux vibrations de déformation plane du squelette furannique sont notées à 870 et 790 cm^{-1}, cette dernière se manifestant sous la forme d'une forte bande d'absorption dans les spectres de l'ion furonate. Le mouvement δ_{CX} n'a pu être identifié dans les spectres des solutions aqueuses : la faible bande infrarouge 380 cm^{-1} observée dans le spectre de l'acide furonique sous forme de poudre cristalline pourrait correspondre à ce mode.

(*b*) *Vibrations « hors du plan »*. – Cinq d'entre elles, se manifestant sous forme de raies Raman dépolarisées, sont identifiables : les trois vibrations γ_{CH} à 880, 840 et 745 cm^{-1} pour l'acide et 880, 850 et 745 cm^{-1} pour l'ion carboxylate; les modes de déformation γ_N du squelette furannique se situent à 610 et 620 cm^{-1}.

TABLEAU I

Attribution des fréquences fondamentales de l'acide furonique

Acide furanne 3-COOH		Acide furanne 3-COOD		
Infrarouge (poudre)	Raman (solution dans H_2O)	Infrarouge (poudre)	Raman (solution dans D_2O)	
3 160 M	3 160 M	3 160 M	3 160 M	ν_{CH}
3 140 M	3 140 ép	3 140 M	3 140 ép	
2 800 FFl	–	2 200 Fl	–	$\nu_{OH}(\nu_{OD})$
1 680 FFF	1 695 M	1 680 FFF	1 690 F	$\nu_{C=O}$
1 575 F	1 580 M	1 570 F	1 580 M	ν_N
1 510 F	1 515 FF	1 510 F	1 515 FF	ν_N
1 445 FF	1 440 ff	1 045 M	1 055 M	$\delta_{OH}+\nu_{CO}(\delta_{OD})$
1 380 F	1 378 MF	1 380 F	1 375 M	ν_N
1 305 Fl	1 315 M	1 350 F	1 350 F	$\nu_{CO}+\delta_{OH}(\nu_{CO})$
1 255 F	1 242 M	1 255 M	D_2O	couplage $\nu_N+\delta_{CH}$
1 185 FF	1 185 ff	1 185 FF	–	
1 155 F	1 160 M	1 155 F	1 160 M	
1 075 M	1 088 M	1 075 M	1 085 M	
1 005 M	1 015 F	1 005 M	1 015 F	
965 M	970 FF	970 M	962 FF	ν_{C-COO}
920 Fl	–	670 Ml	–	$\gamma_{OH}(\gamma_{OD})$
880 F	880 M	880 F	880 M	γ_{CH}
860 M	870 ép	860 M	870 ép	δ_N
850 M	840 f	850 M	840 f	γ_{CH}
775 F	775 ép	775 M	–	δ_N
745 FF	745 M	745 M-710 M	700 M	γ_{CH}, δ_{OCO}
605 F	620 ép	605 F	620 ép	γ_N
590 F	610 M	585 M	610 M	γ_N
555 Fl	530 f	545 Fl	520 f	γ_{CCO}
445 f	445 M	445 f	435 M	δ_{CCO}
410 M	410 ép	405 M	–	γ_{C-COO}
380 f	–	380 f	–	δ_{C-COO}

F, fort; M, moyen; f, faible; l, large; ép, épaulement.

L'épaulement 410 cm^{-1} de la raie Raman 442 cm^{-1} du sel de potassium est attribuable, comme dans le composé 2-substitué, au dernier mouvement de type A″ attendu, soit γ_{CX}.

II. VIBRATIONS DES GROUPEMENTS COOH ET COOD. — Le spectre Raman de la solution aqueuse de l'acide furonique présente à 1 695, 1 440 et 1 315 cm^{-1} des raies polarisées, caractéristiques du mouvement $\nu_{C=O}$ et du couplage $\delta_{OH}+\nu_{CO}$; dans le composé deutérié en solution dans D_2O, ces bandes sont trouvées à 1 690 ($\nu_{C=O}$), 1 350 (ν_{CO}) et 1 055 (δ_{OD}) cm^{-1}.

Les déformations du groupement carboxylique sont notées pour la vibration δ_{OCO} à 745 cm^{-1}, pour les vibrations δ_{CCO} et γ_{COO} à 445 et 530 cm^{-1}, cette dernière se manifestant sous la forme d'une raie Raman dépolarisée; dans l'acide deutérié, nous les retrouvons à 700, 435 et 520 cm^{-1} respectivement.

Les vibrations ν_{OH} et γ_{OH} apparaissent dans le spectre d'absorption de l'acide en poudre cristalline à 2 800 et 920 cm^{-1}; les modes ν_{OD} et γ_{OD} correspondants se situent à 2 200 et 670 cm^{-1}.

TABLEAU II

Attribution des fréquences fondamentales de l'ion furanne 3-carboxylate

Infrarouge		Raman	
Poudre	Solution aqueuse	Solution aqueuse	
3 160 f	3 160 M	3 160 M	ν_{CH}
3 140 M	3 140 ép	3 140 ép	
3 110 f	–	–	
1 580 FF	1 580 FF	1 580 FF	ν_N
1 555 FF	1 555 FF	–	$\nu_{asCO_2^-}$
1 505 M	1 505 F	1 510 FF	ν_N
1 425 FF	1 415 FF	1 420 Fl	$\nu_{sCO_2^-}$
1 365 F	1 365 F	1 368 FF	ν_N
1 245 M	1 245 ép	1 240 F	couplage $\nu_N + \delta_{CH}$
1 210 F	1 210 F	1 210 F	
1 155 F	1 160 F	1 160 M	
1 065 F	1 075 M	1 080 M	
1 015 F	1 015 F	1 016 FF	
965 M	970 M	970 FF	$\nu_{C-CO_2^-}$
875 F	875 F	880 M	γ_{CH}
860 ép	–	870 ép	δ_N
845 f	845 f	850 M	γ_{CH}
800 F	(800) F	805 M	$\delta_{CO_2^-}$
790 F	(790) F	–	δ_N
740 F	(745) M	745 f	γ_{CH}
605 F	–	620 ép	γ_N
590 ép	–	610 M	γ_N
520 M	–	530 f	$w_{CO_2^-}$
415 M	–	442 Fl	$r_{CO_2^-}$
–	–	410 ép	$\gamma_{C-CO_2^-}$

( ) Fréquences notées dans les solutions dans D_2O.

III. VIBRATIONS DU GROUPEMENT COO^-. — Les vibrations de valence $\nu_{asCO_2^-}$ et $\nu_{sCO_2^-}$ sont attribuées aux fréquences d'absorption 1 555 et 1 415 cm^{-1} respectivement. Les raies Raman polarisées 805 et 442 cm^{-1} traduisent les mouvements $\delta_{CO_2^-}$ et $r_{CO_2^-}$, tandis que la raie dépolarisée 530 cm^{-1} correspond au mode $w_{CO_2^-}$.

CONCLUSION. — L'état de polarisation des raies Raman nous laisse penser que l'acide furanne 3-carboxylique et son sel de potassium en solution aqueuse appartiennent au groupe de symétrie C_s, le groupement carboxylate étant dans le plan de symétrie. A l'exception des mouvements de torsion des substituants (difficiles à identifier dans des solutions aqueuses), nous avons proposé, dans cette hypothèse, les attributions des fréquences fondamentales.

(*) Séance du 19 juin 1978.

(¹) M. RICO, M. BARRACHINA et J. M. ORZA, *J. Mol. Spectry*, 24, 1967, p. 133.
(²) L. BARDET, J. MAILLOLS et G. FABRE, *J. Chim. Phys.*, 68, n° 6, 1971, p. 984.
(³) Résultats personnels non publiés.

Laboratoire de Physique industrielle pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, avenue Charles-Flahault, 34060 Montpellier Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur une nouvelle famille de phosphates de formule* $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe). Note (*) de **Claude Delmas, Roger Olazcuaga, Fatima Cherkaoui, Robert Brochu** et **Gilles Le Flem,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Une nouvelle famille de phosphates de formule $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe) a été obtenue par une voie inédite. La charpente tridimensionnelle de ces matériaux, isotypes de $NaZr_2(PO_4)_3$, laisse prévoir des propriétés intéressantes de conductivité ionique.

A new family of phosphates with formula $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe) *has been obtained in an original way. Interesting ionic conductivity performances may be expected due to the tridimensional framework of these materials isotypic with* $NaZr_2(PO_4)_3$.

Au cours des dernières années certains d'entre nous ont entrepris une étude générale des phosphates et vanadates de formule $A_nB_m(XO_4)_3$ dans lesquels A est un élément alcalin, B un élément de transition ou le cadmium. C'est ainsi qu'ont été obtenues les phases $KCd_4(VO_4)_3$ ([1]) et $NaCd_4(XO_4)_3$ (X = P, V) ([2]). Leurs structures, bien que différentes, sont toutes caractérisées par un réseau covalent tridimensionnel formant des tunnels dans lesquels peuvent migrer les ions alcalins.

Récemment, lors d'une étude générale des phosphates doubles de sodium et de terres rares, avait été mis en évidence également un composé non stœchiométrique de formule

$$Na_{3(1+x)}Yb_{(2-x)}(PO_4)_3 \qquad (0{,}07 \leqq x \leqq 0{,}5) \quad ([3]).$$

L'étude structurale d'un monocristal de composition $Na_{4,5}Yb_{1,5}(PO_4)_3$ dénotait une isotypie avec les phosphates $NaM_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Ge, Zr) étudiés par L. O. Hagman et P. Kierkegaard ([4]). Cette dernière structure comporte également une charpente tridimensionnelle formant de larges tunnels pouvant accueillir une quantité variable d'ions sodium. C'est cette morphologie structurale qui avait amené J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong et J. A. Kafalas à préparer de nouveaux conducteurs ioniques isostructuraux de formule

$$Na_{(1+x)}Zr_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x} \qquad (0 \leqq x \leqq 3) \quad [([5]), ([6])].$$

Nous nous proposons de décrire dans cette Note les premiers résultats d'une étude cristallochimique des phases de formule $Na_3M_2(PO_4)_3$ obtenues en substituant l'ytterbium par un ion de la première série des éléments de transition (M = Ti, V, Cr, Fe).

Préparation. — La méthode générale de préparation des phosphates basée sur l'action du phosphate diammonique et du carbonate de sodium sur l'oxyde M_2O_3 n'a pu être utilisée que lorsque M est le chrome et le fer.

La réaction s'écrit pour ces deux éléments

$$3\,Na_2CO_3 + 2\,M_2O_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,Na_3M_2(PO_4)_3 + 12\,NH_3 + 3\,CO_2 + 9\,H_2O.$$

Trois traitements thermiques entrecoupés d'un broyage sont nécessaires pour que la réaction soit complète : 15 h à 200°C, 15 h à 800°C, 7 jours à 950°C.

Les phosphates $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ et $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ sont respectivement de couleur verte et beige.

Cette méthode était exclue pour le titane et le vanadium en raison du caractère réducteur des ions Ti^{3+} et V^{3+}. Les phosphates $Na_3M_2(PO_4)_3$ ont été obtenus dans ce cas par action directe du métaphosphate de sodium $NaPO_3$ sur l'oxyde M_2O_3 selon la réaction :

$$3\,NaPO_3 + M_2O_3 \rightarrow Na_3M_2(PO_4)_3.$$

L'oxyde Ti_2O_3, totalement exempt des phases Ti_nO_{2n-1}, a été préparé par action du titane métallique sur TiO_2 en présence du couple Mn-MnO selon une méthode originale mise au point au laboratoire par P. Courbin [(7), (9)].

Le mélange des produits de départ, broyé sous atmosphère exempte d'humidité et d'oxygène, est introduit dans un creuset d'or. Celui-ci est placé dans un tube de « vycor » scellé sous vide. La réaction est complète après deux traitements thermiques successifs de 15 h à 500°C et de 15 h à 800°C entrecoupés d'un broyage.

Les phosphates $Na_3Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_3V_2(PO_4)_3$ sont respectivement de couleur gris bleu et gris foncé. Les phases relatives au chrome et au fer peuvent également être préparées selon cette méthode.

Étude radiocristallographique. — Les spectres de poudre de ces phases ont été indexés dans le système hexagonal. La comparaison des intensités observées avec celles obtenues par L. O. Hagman et P. Kierkegaard (4) pour la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ d'une part et celles calculées à partir des positions atomiques de la phase $Na_{4,5}Yb_{1,5}(PO_4)_3$ (groupe $R\bar{3}c$) (3) d'autre part montre que toutes ces phases sont de type $NaZr_2(PO_4)_3$. Afin de confirmer cette isotypie, nous avons étudié le système $NaZr_2(PO_4)_3$-$Na_3Cr_2(PO_4)_3$: ces deux phases forment une solution solide continue.

Ainsi que l'a observé H. Y.-P. Hong une très légère distorsion monoclinique de la maille hexagonale idéale ne peut cependant être exclue (6). Nous avons regroupé au tableau les paramètres cristallins des mailles hexagonales de nos phases.

Tableau

Paramètres cristallins des phases $Na_3M_2(PO_4)_3$

M	Ti	V	Cr	Fe
a (Å)	8,82 ± 0,02	8,67 ± 0,02	8,64 ± 0,02	8,72 ± 0,02
c (Å)	21,57 ± 0,03	21,71 ± 0,03	21,67 ± 0,03	21,56 ± 0,03

Ainsi que l'ont montré J. B. Goodenough et coll., les matériaux comportant ce type structural ont une conductivité ionique élevée (5). La mobilité de l'élément alcalin peut être mise en évidence par exemple lors d'une réaction d'échange cationique en milieu sel alcalin fondu. Nous avons pu préparer ainsi la phase $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ par action de $LiNO_3$ fondu sur $Na_3Cr_2(PO_4)_3$. Elle est isotype de son homologue du sodium, elle s'indexe dans le système hexagonal avec les paramètres : $a = 8,26 \pm 0,02$ Å; $c = 22,18 \pm 0,03$ Å.

Nous poursuivons actuellement l'étude cristallochimique de cette famille de nouveaux matériaux afin de dégager les facteurs physicochimiques qui influencent la conductivité ionique.

Au cours de la rédaction de cette Note, nous avons pris connaissance des travaux de M. Pintard-Screpel, F. d'Yvoire et F. Rémy sur la phase $Na_3Fe_2(PO_4)_3$. Leurs résultats sont en bon accord avec les nôtres (8).

(*) Séance du 12 juin 1978.

([1]) E. Holt, S. Drai, R. Olazcuaga et M. Vlasse, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 95.
([2]) R. Olazcuaga, G. Le Flem et M. Vlasse, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 963.
([3]) C. Parent, R. Salmon, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).
([4]) L. O. Hagman et P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1822.
([5]) J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong et J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 203.
([6]) H. Y.-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 173.
([7]) P. Courbin, J.-P. Bonnet, J.-P. Chaminade, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).
([8]) M. Pintard-Scrépel, F. d'Yvoire et F. Rémy, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 381.
([9]) M. P. Courbin nous a apporté sa collaboration.

C. D., R. O. et G. L. F. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I*, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex;*

F. C. et R. B. : *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Université Mohammed-V, avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur deux nouveaux oxysulfures de cérium :* $Ce_4O_4S_3$ *et* $Ce_6O_6S_4$. Note (*) de **Micheline Guittard** et **Jérôme Dugué,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Mise en évidence de deux oxysulfures dans lesquels le cérium possède une valence intermédiaire entre III et IV. $Ce_4O_4S_3$ est orthorhombique, de groupe spatial Pbam, avec $a = 6,851$, $b = 14,529$, $c = 3,958$ Å et Z = 2. $Ce_6O_6S_4$ est orthorhombique, de groupe spatial Pnam, avec $a = 6,856$, $b = 21,491$, $c = 3,971$ Å et Z = 2. Ils appartiennent à une famille de formule générale $Ce_{2n}O_{2n}S_{n+1}$ ou $Ce^{III}_{2n-2}Ce^{IV}_2O_{2n}S_{n+1}$.

Preparation of two oxysulfides in which the cerium has an intermediate valency between III *and* IV. $Ce_4O_4S_3$ *is orthorhombic, space group* Pbam, *with* $a = 6.851$, $b = 14.529$, $c = 3.958$ Å *and* Z = 2. $Ce_6O_6S_4$ *is orthorhombic, space group* Pnam, *with* $a = 6.856$, $b = 21.491$, $c = 3.971$ Å *and* Z = 2. *They belong to the same general formula* $Ce_{2n}O_{2n}S_{n+1}$, *or* $Ce^{III}_{2n-2}Ce^{IV}_2O_{2n}S_{n+1}$.

On sait que le cérium est susceptible d'exister dans ses combinaisons sous les deux valences III et IV, la première étant caractéristique de la famille des lanthanides. Dans son oxyde normal, CeO_2, il est tétravalent; dans son sulfure normal, Ce_2S_3, il est trivalent.

L'oxysulfure usuel, Ce_2O_2S, est un dérivé du cérium trivalent, de même structure que ceux formés par les autres lanthanides; il a cependant un comportement particulier car il est sensible à l'oxydation : par simple exposition à l'air humide, sa couleur vire progressivement du brun au vert. Le mécanisme de cette oxydation est encore inconnu, mais cette réaction prouve la tendance qu'a le cérium de passer à la valence IV dans ses combinaisons oxysulfurées.

Nous avons considéré que, de même que l'oxygène semblait s'y fixer, le soufre pouvait se combiner à l'oxysulfure pour donner des espèces oxysulfurées de valence intermédiaire.

Les synthèses ont été réalisées en chauffant en ampoule scellée sous vide, à 600°C, un mélange d'oxysulfure Ce_2O_2S et de soufre, en diverses proportions. Deux combinaisons nouvelles ont été identifiées, de formules $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_3O_3S_2$. Des monocristaux ont été isolés, et leur étude structurale effectuée par diffraction des rayons X, présentement achevée, confirme les observations expérimentales que nous présentons ici.

Le composé $Ce_4O_4S_3$ possède un réseau orthorhombique dont les constantes sont

$$a=6,851\ (1),\qquad b=14,529\ (4),\qquad c=3,958\ (1)\ \text{Å}.$$

Avec deux masses formulaires par maille, la masse volumique calculée est de 6,08 $g.cm^{-3}$. Son groupe d'espace est Pbam.

Le composé $Ce_3O_3S_2$ a également un réseau orthorhombique, mais de groupe spatial Pnam; les paramètres valent

$$a=6,856\ (1),\qquad b=21,491\ (5),\qquad c=3,971\ (1)\ \text{Å}.$$

Avec quatre formules par maille, on calcule une masse volumique de 6,05 $g.cm^{-3}$.

On note dans les réseaux de ces deux oxysulfures la quasi identité des paramètres a d'une part, et des paramètres c d'autre part. Seuls diffèrent les paramètres b, celui de $Ce_3O_3S_2$ étant environ 1,5 fois celui de $Ce_4O_4S_3$. Cette remarque nous conduit, dès maintenant, à envisager la formule du second oxysulfure sous la notation dimère $Ce_6O_6S_4$ qui a l'avantage de donner une description homogène des deux composés, chaque maille contenant deux masses formulaires.

Il apparaît alors que les deux formules appartiennent à la famille $Ce_{2n}O_{2n}S_{n+1}$, pour les valeurs respectives de $n=2$ et $n=3$. Il est également utile de préciser les valences du cérium

$$Ce_4O_4S_3 \quad \text{ou} \quad Ce_2^{III}Ce_2^{IV}O_4S_3,$$

$$Ce_6O_6S_4 \quad \text{ou} \quad Ce_4^{III}Ce_2^{IV}O_6S_4,$$

soit dans la formule générale

$$Ce_{2n-2}^{III}Ce_2^{IV}O_{2n}S_{n+1}.$$

Le composé correspondant à $n=1$ n'a pas été obtenu; de formule CeOS, il ne ferait intervenir que du cérium tétravalent. Nous tentons actuellement de mettre en évidence les termes pour lesquels $n>3$, en particulier par microscopie électronique.

Mais dès maintenant, nous pouvons relever les relations structurales existant entre les deux composés précédents et l'oxysulfure normal Ce_2O_2S. Celui-ci est hexagonal, de groupe spatial $P\bar{3}m1$, et de paramètres

$$a_0=4,01, \qquad b_0=a_0\sqrt{3}=6,94, \qquad c_0=6,83 \text{ Å}.$$

Il apparaît que les paramètres a et c des deux oxysulfures de valence intermédiaire sont respectivement égaux aux paramètres c_0 et a_0 de Ce_2O_2S. Effectivement, l'étude structurale qui sera décrite ailleurs ([1]) montre que les structures de ces nouveaux oxysulfures résultent de dislocations périodiques dans le réseau de Ce_2O_2S, parallèlement au plan x O z, la période de la dislocation étant respectivement de deux et de trois mailles de Ce_2O_2S lorsque $n=2$ et $n=3$.

Marcon ([2]) a précédemment montré l'existence d'un oxysulfure de plutonium $Pu_4O_4S_3$, et d'une famille de composés isomorphes où figure, en particulier, $Ce_4O_4S_3$. Mais la maille serait de symétrie monoclinique. Elle possède cependant d'étroites relations avec celle que nous décrivons, puisque seul l'un des paramètres et l'angle sont différents

$$a=16,10, \qquad b=6,85, \qquad c=3,93 \text{ Å}, \qquad \beta=118°.$$

La structure cristalline correspondante n'a pas été décrite.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

([1]) J. Dugué, D. Carré et M. Guittard, *Acta Cryst.* (sous presse).
([2]) J. P. Marcon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1475.

Laboratoire de Chimie minérale structurale et Laboratoire de Physique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Photo-oxydation du β-carotène en matrice de poly (chlorure de vinyle).* Note (*) de **Thierry Chappat, Philippe Duclot** et **Jacques Verdu,** transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de l'irradiation, dans le proche ultraviolet, du β-carotène en matrice de PVC, montre que les polyènes longs présents dans ce polymère lorsqu'il est dégradé, sont rapidement détruits par la photo-oxydation, mais ne sensibilisent pas efficacement le polymère.

The study of near ultraviolet irradiation of β-carotène in PVC matrix reveals that the large polyenes existing in the thermodegraded polymer, are rapidly destroyed by the photo-oxidation but do not efficiently sensitize the polymer.

S'il ne fait pas de doute que les séquences polyconjuguées courtes : $-(CH=CH)_n^-$ avec $n \leqq 5$ jouent un rôle important dans la photosensibilisation du poly (chlorure de vinyle) [1], nous n'avons aucune certitude quant au rôle des séquences longues. Ces dernières présentent en effet des propriétés que l'on pourrait qualifier de stabilisatrices : leurs états excités se

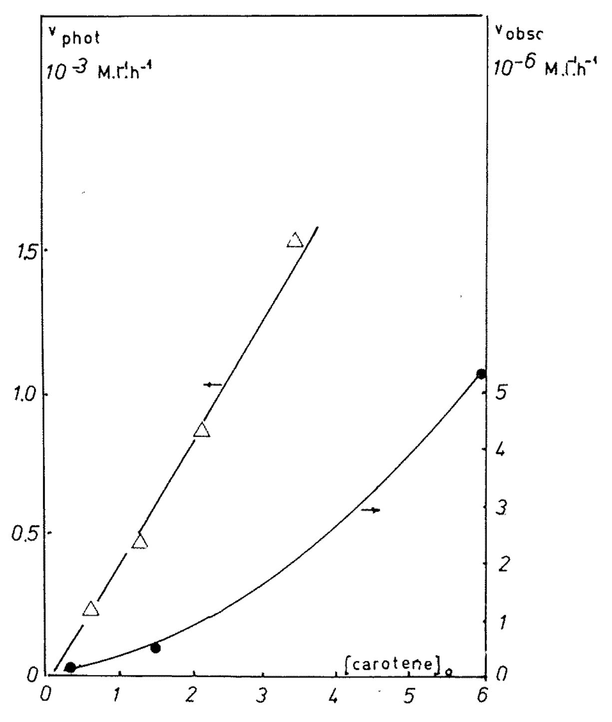


Fig. 1. — Vitesse de disparition du β-carotène : ● dans l'obscurité; △ sous irradiation ultraviolette en fonction de la concentration initiale en β-carotène en millimoles par litre de PVC.

trouvent à des niveaux assez bas pour qu'elles jouent le plus souvent le rôle d'accepteur dans les transferts d'énergie électronique. C'est ainsi que le β-carotène est un désactivateur efficace de l'oxygène à l'état singulet [2], qui a été proposé pour la photostabilisation de

polymères (3). L'aptitude à dissiper l'énergie absorbée dans des processus réversibles, tels que l'isomérisation *cis-trans* devrait également constituer un élément favorable du point de vue de la stabilité.

Dans la pratique (PVC partiellement dégradé par la mise en œuvre), l'élimination en cascade de HCl le long des chaînes de PVC conduit à un mélange d'espèces polyéniques avec une très large répartition des longueurs de conjugaison (4).

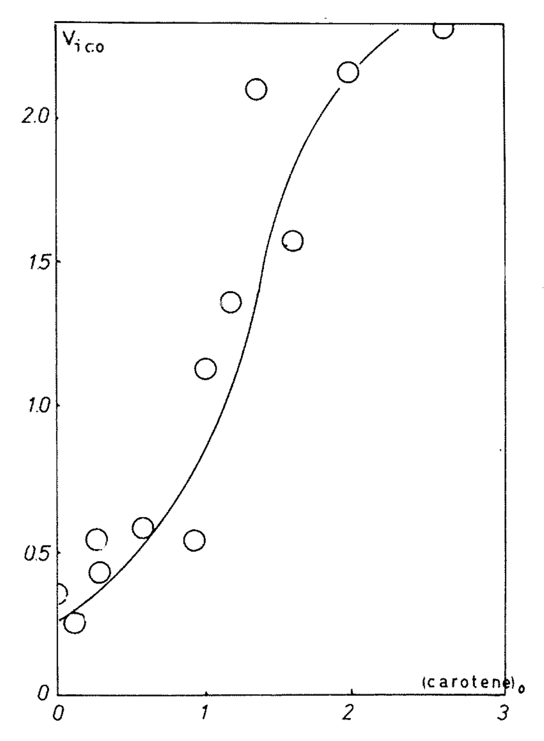


Fig. 2. — Vitesse initiale d'apparition des groupes > C=O (mmoles.l^{-1}.h^{-1}) en fonction de la concentration initiale en carotène (mmoles/l).

De ce fait, il est difficile d'apprécier la contribution des polyènes longs seuls à la photosensibilisation du polymère, c'est pourquoi nous étudions, dans la présente Note, le comportement de films de PVC « dopés » au β-carotène — modèle d'une séquence de 11 doubles liaisons conjuguées.

Le β-carotène est : soit incorporé dans les films par diffusion à partir de solutions dans l'éther éthylique, soit mélangé à une solution de PVC dans le THF à partir de laquelle on réalise un film par coulée. Le THF résiduel est extrait par l'éther en soxhlet. Une partie du β-carotène est également éliminée dans cette opération et il convient d'en tenir compte dans la préparation de la solution.

La première méthode permet d'obtenir des concentrations comprises entre 0,2 et 2.10^{-3} M.l de PVC.

Avec la deuxième méthode, nous avons pu atteindre 8.10^{-3} M.l^{-1} (dosage spectrophotométrique : $\lambda_{max} = 450$ nm, $\varepsilon_{max} = 19\,500$).

Le PVC est un polymère commercial purifié : « Rhône Poulenc GB 1150 ».

Le β-carotène est un produit « Serlabo » utilisé tel quel.

La photo-oxydation (lampe fluorescente émettant entre 300 et 450 nm avec un maximum à 365 nm) est suivie par dosage des groupes CO en infrarouge à 1 720 cm^{-1}.

A l'abri de la lumière, les films étant conservés dans l'ambiance du laboratoire, le β-carotène s'oxyde lentement, sa vitesse de disparition croît avec la concentration initiale (*fig.* 1). Nous avons vérifié qu'un antioxydant phénolique classique (tertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol) ralentissait très fortement la réaction.

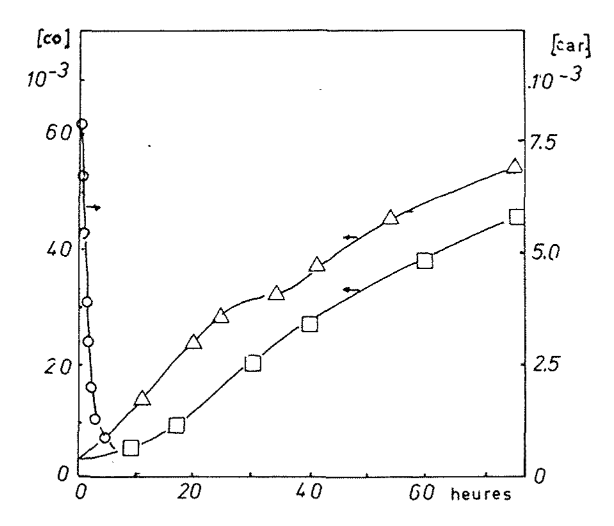


Fig. 3. — Exemple d'évolution de : ○ la concentration en β-carotène ($M.l^{-1}$); △ la concentration en > C=O ($M.l^{-1}$) dans un film dopé; □ concentration en CO dans un film témoin ($M.l^{-1}$).

L'exposition aux radiations ultraviolettes conduit aux résultats suivants :

1° le β-carotène est totalement détruit dans les trois premières heures d'exposition. Les vitesses sont environ 1 000 fois supérieures à celles observées en l'absence de lumière. La cinétique est apparemment du 1er ordre;

2° la vitesse initiale d'apparition des groupes CO croît avec la concentration initiale en β-carotène (*fig.* 2), mais si l'on rapporte cette vitesse à l'absorption initiale moyenne dans le proche ultraviolet, on trouve que le rendement quantique en CO décroît nettement avec la concentration en β-carotène (dans un rapport d'environ 50 à I pour l'exemple de la figure 3);

3° après 10 à 30 h d'exposition, selon les cas, un palier apparaît dans les courbes d'évolution de la concentration en CO dans les films « dopés » (*fig.* 3).

Après ce palier, toutes les courbes tendent à devenir parallèles à celle du témoin.

L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° les séquences polyconjuguées longues, très sensibles à l'oxydation thermique et photochimique, ne peuvent jouer un rôle efficace de stabilisation du PVC;

2° il semble que les réactions responsables de leur destruction ne se propagent pas efficacement à la matrice polymérique saturée :

k₁ → réactions intramoléculaires; OO°; hν, O_2; n; n-1; RH; k_2; OOH; n-1

$k_1 >> k_2$

En effet :

(*a*) l'existence d'un palier dans les courbes [CO] = *f* (*t*) montre que l'on tend à retrouver la stabilité initiale du polymère après destruction totale du β-carotène;

(*b*) nous observons que le rendement initial en CO est, dans tous les cas, de l'ordre de 1,7 groupe par molécule de β-carotène détruite. Sachant qu'au départ l'attaque photo-oxydative se produit probablement aux deux extrémités de la séquence conjuguée (5), ce résultat semble confirmer que les radicaux péroxyle primaires amorcent peu de chaînes d'oxydation dans le polymère.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

(1) R. F. Reinisch, H. R. Gloria et G. M. Anroes, in *Photochemistry of Macromolecules*, R. F. Reinisch, ed., Plenum Press, 1970, p. 185.

(2) C. S. Foote, Y. C. Chang et R. W. Denny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5216 et 5218.

(3) H. Kamogawa, *J. Pol. Sc.*, B 10, 1972, p. 929.

(4) G. Palma et M. Carenza, *J. Appl. Pol. Sc.*, 16, 1972, p. 2485.

(5) M. Mousseron Canet et J. C. Mani, in *Photochimie et réactions moléculaires*, Dunod, Paris, 1969, p. 171-175.

Département Matériaux,
École nationale supérieure d'Arts et Métiers, 75640 *Paris Cedex* 13.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade* RbC_8. Note (*) de **Philippe Lagrange, Daniel Guérard, Mohamed El Makrini** et **Albert Herold,** transmise par M. Georges Champetier.

Le composé RbC_8 peut être décrit comme étant formé par l'association, en proportions égales, de trois domaines structuraux représentables par trois mailles orthorhombiques appartenant au groupe d'espace F *d d d*, et qui se déduisent l'une de l'autre par des rotations de 120 et 240°. Chaque maille comporte 8 atomes de rubidium en position *a*, 64 atomes de carbone en *h* (avec $x = 1/12$, $y + 1/4$, $z = 1/8$ et $x = 1/12$, $y = 1/4$, $z = 5/8$). Les paramètres sont : $a = 4{,}926 \pm 0{,}004$ Å, $b = 8{,}532 \pm 0{,}006$ Å et $c = 22{,}472 \pm 0{,}01$ Å.

The compound RbC_8 *can be described as the mixture, in equal quantities, of three domains figured by three orthorhombic unit cells belonging to the space group* F *d d d*. *They are rotated one from each other at an angle of* 120 *and* 240°. *Each unit cell includes* 8 *rubidium atoms in position a*, 64 *atoms in h* (*with* $x = 1/12$, $y = 1/4$, $z = 1/8$ *and* $x = 1/12$, $y = 1/4$, $z = 5/8$). *The parameters are respectively* $a = 4.926 \pm 0.004$ Å, $b = 8.532 \pm 0.006$ Å *and* $c = 22.472 \pm 0.01$ Å.

Le composé graphite-rubidium de premier stade, que nous proposons de nommer graphiture I de rubidium, est connu depuis fort longtemps ([1]); il a une composition bien définie, répondant à la formule RbC_8.

Les graphitures de métaux ont une structure assez spéciale : les plans graphitiques sont très peu perturbés par l'insertion [([2]), ([3])] et la couche insérée se place en épitaxie entre les plans de carbone, qui ont été écartés et translatés : les hexagones de deux plans entourant le métal se disposent alors les uns au-dessus des autres.

Les atomes métalliques se placent entre les centres de certains hexagones, laissant les autres places inoccupées. La composition MC_8 conduit, dans chaque couche, à l'occupation par le métal, d'un seul site sur les quatre possibles (l'arrangement compact correspondrait en effet à la formule MC_2).

Les atomes de métal se placent successivement dans les quatre sites pour KC_8, ce qui entraîne la présence de trois domaines structuraux représentés par trois mailles orthorhombiques différentes, appartenant au groupe spatial F*ddd* et décalées les unes par rapport aux autres d'un angle de 120° ([5]). De même, les atomes de césium du graphiture I, CsC_8, occupent seulement trois des quatre sites possibles ([6]). Le composé est alors représentable par six domaines (auxquels correspondent six mailles hexagonales différentes, décalées les unes par rapport aux autres d'un angle multiple de 60°) répartis en deux groupes d'énantiomères appartenant respectivement aux groupes d'espaces $P\,6_2\,2\,2$ et $P\,6_4\,2\,2$.

Les réflexions 00 *l* du composé préparé à partir de graphite pyrolitique livrent aisément la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$, soit $I_c = 5{,}618$ Å ([7]). Un cliché de cristal tournant, semblable à celui du graphiture I de potassium suggère que, comme dans ce dernier, le paramètre *c* est égal à quatre fois la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$, soit $c = 4,\ I_c = 22{,}472$ Å.

L'étude des réflexions *hk* 0 et *hkl* (*cf.* tableau), réalisée sur des monocristaux, à l'aide d'un montage original mis au point au laboratoire ([8]) montre que :

— le paramètre *c* est égal à quatre fois la distance séparant deux couches insérées successives;

— la symétrie apparente est hexagonale;

— il y a bon accord entre valeurs expérimentales et calculées des intensités.

TABLEAU

Réflexions hk0 et hkl du composé RbC_x (anticathode : Mo)

h k l	n (maille ortho-rhombique (cf. *fig.* 2, A)	n (3 mailles décalées) (cf. *fig.* 2, B)	n exp	I % ([a]) calc	I % ([b]) exp
1 1 1	8	12	12	56,2	54,8
0 2 2	4	12	12	51,8	37,9
1 1 3	8	12	12	45,2	40,4
1 1 5	8	12	12	34,8	31,1
0 2 6	4	12	12	29,9	21,9
1 1 7	8	12	12	25,2	23,4
1 3 1	8	12	12	23,1	26,1
2 0 2	4	12	12	22,3	17,3
1 3 3	8	12	12	21,5	16,5
1 3 5	8	12	12	18,8	13,6
2 0 6	4	12	12	17,2	10,3
1 3 7	8	12	12	15,6	9
1 3 9	8	12	12	12,5	4,8
0 4 0 2 2 0	6	6	6	8,2	5,9
0 4 4 2 2 4	12	12	12	100	100
1 5 1 3 1 1	16	24	24	21,7	33,4
2 4 2	8	24	24	21	26,9
1 5 3 3 1 3	16	24	24	20	19,3
1 5 5 3 1 5	16	24	24	18,6	18,6
2 4 6	8	24	24	17,7	18,6
1 5 7 3 1 7	16	24	24	17	18,7
1 5 9 3 1 9	16	24	24	15,0	17,7
2 4 10	8	24	24	13,5	8,7
1 5 11 3 1 11	16	24			
3 1 1	8	12	12	8,2	13,3
0 6 2	4	12	12	8	10
3 3 3	8	12	12	7,8	5,9
3 3 5	8	12	12	7,4	5,4
0 6 6	4	12	12	7	4
3 3 7	8	12			
2 6 0 4 0 0	4	6	6	28,1	19,9
2 6 4 4 0 4	8	12	12	1,7	2,9
2 6 8 4 0 8	8	12	12	42,5	13,2
1 7 1 3 5 1	16	24	24	11,5	12
4 2 2	8	24	24	11,2	11,8
1 7 3 3 5 3	16	24	24	10,7	7,1
1 7 5 3 5 5	16	24	24	9,9	7,7
4 4 0 0 8 0	6	6	6	2,5	0,8
4 4 4 0 8 4	12	12	12	20,1	13,7
3 7 1 5 1 1	16	24	24	6,6	8,3
2 8 2	8	24	24	6,5	8,4

([a]) Pour la superposition des trois mailles orthorhombiques. ([b]) Compte tenu de l'absorption par le cristal.

Wolten [9] avait démontré l'incompatibilité entre l'occupation régulière des quatre sites et la maille hexagonale. Il proposait alors une maille orthorhombique appartenant au groupe spatial $C\,2\,2\,2_1$. Pour des raisons de symétrie, nous lui préférons la maille F *d d d* (*fig.* 1) qui rend mieux compte des extinctions systématiques observées; mais une telle maille ne

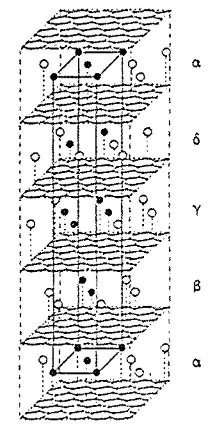


Fig. 1. – Maille orthorhombique F *d d d* de RbC_8.

peut expliquer le nombre *n* de pics observés au cours d'une révolution autour de l'axe $\vec{c}$ du cristal (tableau, *fig.* 2, A). Les atomes de rubidium sont placés en position *a*, les 64 atomes de carbone sont en *h* avec : $x=1/12$, $y=1/4$, $z=1/8$ et $x=1/12$, $y=1/4$, $z=5/8$. Les paramètres sont : $a=4,926 \pm 0,004$ Å, $b=8,532 \pm 0,006$ Å et $c=22,472 \pm 0,01$ Å.

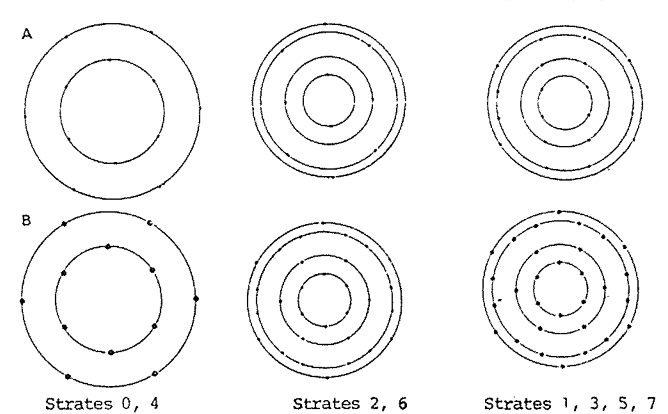


Fig. 2. – A, réseau réciproque de la maille orthorhombique F *d d d*; B, superposition des réseaux réciproques des 3 mailles décalées.

Si on imagine 3 mailles orthorhombiques décalées respectivement de 120 et de 240° (*fig.* 3), il y a cette fois une bonne concordance entre le nombre des réflexions théoriques et celui que l'on observe au cours d'une révolution du cristal autour de son axe $\vec{c}$ (tableau, *fig.* 2, B). La présence de ces trois mailles peut se justifier par le fait qu'il existe six possibilités différentes d'empilement des atomes métalliques dans les 4 sites possibles que nous appelons α, β, γ et δ. A ces six domaines αβγδ, αβδγ, αγδβ, αγβδ, αδβγ et αδγβ, parfaitement équivalents du point

de vue thermodynamique, correspondent 6 mailles orthorhombiques F *d d d*. Ces mailles sont, deux à deux, symétriques par rapport à un plan; elles peuvent aussi se déduire l'une de l'autre deux à deux par une translation de vecteur [$\bar{1}$/4, 1/4, 1/4].

Le graphiture I de rubidium peut donc être décrit par trois mailles F *d d d* (αβγδ, αγδβ et αδβγ). Parfaitement superposables, elles ne sont pas équivalentes lorsqu'elles sont disposées sur le même plan graphitique puisqu'elles se déduisent les unes des autres par des rotations de 120 et 240° (*fig.* 3).

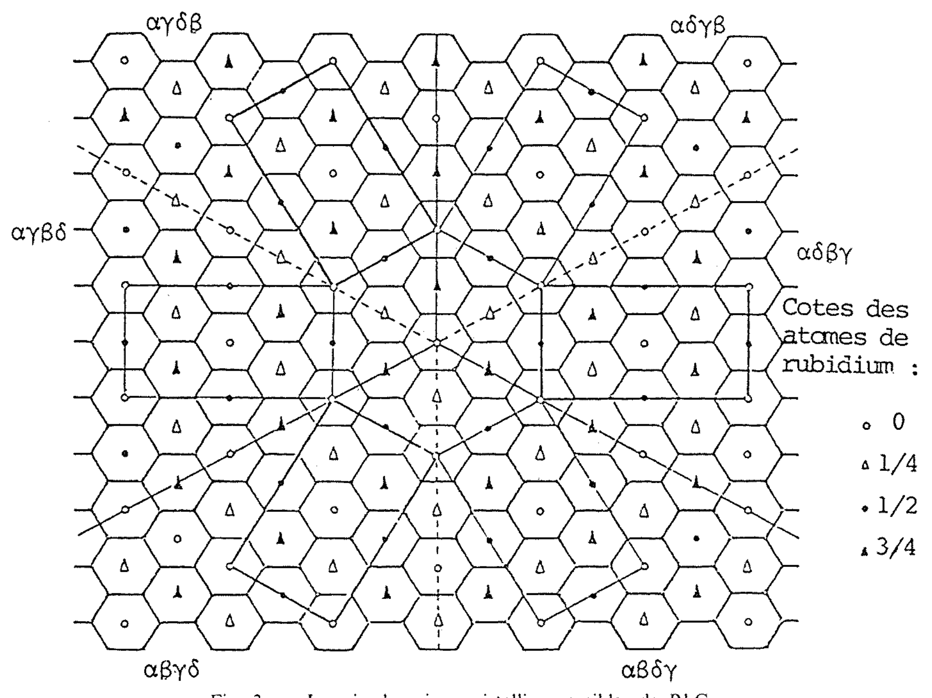


Fig. 3. — Les six domaines cristallins possibles de RbC_8.

Le modèle que nous proposons est le seul qui rende compte de toutes les observations aux rayons X; il ne serait vérifiable qu'au moyen d'une étude en microscopie électronique, mais ceci est sans doute impossible en raison de la faible stabilité thermique sous vide de ce composé.

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 158, 1926, p. 249.
(2) D. E. NIXON et G.-S. PARRY, *J. Phys. C (Solid St. Phys.)*, 2-2, 1969, p. 1732.
(3) D. GUÉRARD, C. ZELLER et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 437.
(4) W. RUDORFF et F. SCHULTZE, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 305.
(5) P. LAGRANGE, D. GUÉRARD et A. HÉROLD, *Ann. Chim. Fr.*, 3-2, 1978, p. 143.
(6) D. GUÉRARD, P. LAGRANGE, M. EL MAKRINI et A. HÉROLD, *Carbon* (à paraître).
(7) D. BILLAUD, *Thèse*, Nancy, 1973, C.N.R.S., A.O. 9043.
(8) D. GUÉRARD, M. LELAURAIN et A. AUBRY, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 98, 1975, p. 43.
(9) G. M. WOLTEN, NAA 1960, *S.R.*, 4545.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex.

CHIMIE THÉORIQUE. – *Relations entre les polarisabilités et les indices de liaison des atomes de carbone d'un carbure d'hydrogène alternant dans le cadre de la méthode de Hueckel* [1]. Note (*) de **Isaac Samuel,** présentée par M. Louis de Broglie.

Rappelant [2] que la polarisabilité mutuelle $\pi_{r,s}$ de 2 atomes de carbone est la somme de la polarisabilité de charges $\lambda_{r,s}$ et de la polarisabilité de position $\sigma_{r,s}$, on montre que l'indice de liaison $p_{r,s}$ *vérifie la relation* $p_{r,s}=K-\sigma_{r,s}$. Le graphe de la molécule se décompose en chaînes, dont les éléments ont la même composante K.

On montre également que la relation $\pi_{r,r}+\pi_{s,s}-2\pi_{r,s}\simeq -2\sigma_{r,s}$ s'applique avec une bonne précision.

Stating mutual polarisability $\pi_{r,s}$ being the sum of charge polarisability $\lambda_{r,s}$ and position polarisability $\sigma_{r,s}$, we show that the bond order $p_{r,s}$ verifies the relation $p_{r,s}=K-\sigma_{r,s}$.

The graph of the molecule is decomposed into chains, K having the same value of each bond of the chain.

We also show that the relation $\pi_{r,r}+\pi_{r's}-2\pi^*_{r,s}\simeq -2\sigma_{r,s}$ applies with a fairly good precision.

I. Notations. – Soit F, fonction de la variable y le polynôme caractéristique de la molécule, y_α, y_β, . . . , y_μ, . . . , ses niveaux d'énergie occupés. Au niveau y_μ correspond le vecteur propre X_μ, dont les composantes sont $x_{1,\mu}$, $x_{2,\mu}$, . . . , $x_{r,\mu}$, . . . , F′, F″ sont les dérivées première et seconde de F par rapport à y. F_r (resp. $F_{r,s}$) la dérivée par rapport à l'élément diagonal d'indice r (resp. par rapport aux éléments diagonaux d'indices r et s) du déterminant caractéristique.

II. Les chaînes topologiques de la molécule. – Nous désignons par « nœuds » les atomes liés à 3 atomes de carbone. Ces nœuds divisent le graphe en chaînes. Cette opération est effectuée sur les graphes du naphtalène (*fig.* 1, chaînes A, A′ et B) du phénanthrène (*fig.* 2, chaînes A, A′, B, B′, C et D). On remarquera que les chaînes B, B′ et D ne contiennent qu'un seul élément.

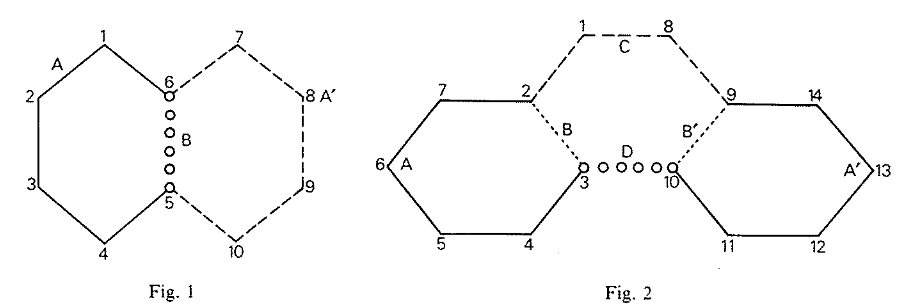


Fig. 1 Fig. 2

III. Étude de l'indice de liaison $p_{r,s}$. – On a

$$p_{rs}=\sum_\mu\left[\frac{dF}{da_{rs}}\Big/F'\right]_{y=y_\mu}\qquad \frac{dF}{da_{r,s}}=T-2a_{rs}F_{rs}\qquad (\text{avec } a_{r,s}=1),$$

$$p_{r,s}=\sum_\mu\left(\frac{T}{F'}\right)_{y=y\mu}-\sigma_{r,s}.$$

L'analyse de cette expression par la méthode des polygones [3] montre que $a_{r,s}T$ est la somme des termes du déterminant dont le graphe contient un polygone de longueur supérieure à 2, dont l'un des côtés est la liaison r, s. Comme un tel polygone contient toutes

les liaisons de la chaîne, on peut dire que T a la même expression pour toutes ces liaisons.

Exemple de calcul de T. — Considérons la chaîne A du naphtalène. La somme des éléments de F, dont les graphes contiennent un hexagone est [3] $-2(y^4-3y^2+1)$. La somme des éléments de F, dont le graphe contient un décagone est -2.

$$T=-2(y^4-3y^2+2) \qquad \text{et} \qquad K_A=\sum_{\mu}\left[\frac{T}{F'}\right]_{y=y_\mu}=0{,}089.$$

Le tableau I met en évidence la vérification de la relation $p_{r,s}+\sigma_{r,s}=K$, K étant fixe pour les liaisons d'une même chaîne.

TABLEAU I

Liaison (r, s)	Molécule	Chaîne	$p_{r,s}$ [4]	$\sigma_{r,s}$ [2]	$p_{r,s}+\sigma_{r,s}$
3-4.	Phénanthrène	A ou A′	0,5899	−0,4949	0,095
5-6	Phénanthrène	A ou A′	0,6228	−0,5278	0,095
6-7.	Phénanthrène	A ou A′	0,7068	−0,6118	0,095
2-7.	Phénanthrène	A ou A′	0,5757	−0,48	0,095
4-5.	Phénanthrène	A ou A′	0,7016	−0,6066	0,095
1-2 } 8-9 }	Phénanthrène	C	0,5059	−0,4434	0,0625
1-8.	Phénanthrène	C	0,7746	−0,7121	0,0625

En ce qui concerne le phénanthrène, le calcul conduit aux résultats suivants :

$$K_A=K_{A'}=0{,}095; \qquad K_B=0{,}1175 \qquad \text{et} \qquad K_C=K_D=0{,}0625.$$

Cas particulier. — Chaîne linéaire à $2n$ atomes de carbone. Pour tous les carbures à chaînes linéaires $T=0$ et $K=0$ et on a $p_{r,s}=-\sigma_{r,s}$.

En ce qui concerne la liaison médiane on a $\pi_{r,r}=\pi_{s,s}$ et on sait que dans ce cas $\lambda_{r,s}=\pi_{r,r}=\pi_{s,s}$ on en déduit $\pi_{r,s}=\pi_{r,r}-p_{r,s}$.

Exemple. — Liaison 2,3 du butadiène.

$$\pi_{2,2}=\pi_{3,3}=0{,}402, \qquad p_{2,3}=0{,}447$$

et on a

$$\pi_{2,3}=0{,}402-0{,}447=-0{,}045.$$

Remarques. — En ce qui concerne le phénanthrène, signalons les particularités suivantes :

1° $K_D=K_C$, car il n'existe dans le graphe aucun polygone qui ne contient qu'une seule de ces chaînes.

2° Pour les liaisons 1,8 et 3,10, les 2 atomes liés ont mêmes autopolarisabilités. Il en résulte

$$\pi_{r,s}=\pi_{r,r}-p_{r,s}+K,$$

$$\pi_{1,1}=\pi_{8,8}=0{,}4424; \qquad p_{1,8}=0{,}7746; \qquad K_C=0{,}0625,$$

$$\pi_{1,8}=0{,}4424+0{,}0625-0{,}7746=-0{,}2697,$$

$$\pi_{3,3}=\pi_{10,10}=0{,}3495; \qquad p_{3,10}=0{,}4606; \qquad K_D=0{,}0625,$$

$$\pi_{3,10}=0{,}3495+0{,}0625-0{,}4606=-0{,}0486.$$

IV. RELATIONS ENTRE POLARISABILITÉS ET INDICES DE LIAISON. — Considérons la relation

$$\pi_{r,r}+\pi_{s,s}-2\,\pi_{r,s}=\sum_{\mu}\left[\frac{2\,F''}{F'}(x_r^2-x_s^r)^2-4\frac{(F_r'-F_s'}{F'}(x_r^2-x_s^2)-2\,\sigma_{s,r}\right]_{y=y_\mu}.$$

Lorsque le nombre d'atomes est assez élevé (> 10), x_r et x_s sont petits, et $x_r^2-x_s^2$ est négligeable.

On a la relation

$$\pi_{r,r}+\pi_{s,s}-2\,\pi_{r,s}\simeq -2\,\sigma_{r,s}.$$

Le tableau II montre la vérification de la relation dans le cas du phénanthrène.

Remarque. — Cette relation est également valable dans le cas ou les atomes r et s ne sont pas liés (tableau II, dernière ligne).

TABLEAU II

Chaîne	Liaison (r, s)	$\pi_{r,r}$	$\pi_{r,s}$ (5)	$\pi_{r,s}$ (5)	$\pi_{r,r}+\pi_{s,s}-2\,\pi_{r,s}$	$-2\,\sigma_{r,s}$ (2)
A.	3,4	0,349 5	0,429 2	−0,110 5	0,999 7	0,989 8
	5,6	0,402 8	0,408 6	−0,123 5	1,058 4	1,055 6
	6,7	0,439	0,402 8	−0,193 5	1,228 8	1,223 6
	×2,7	0,439	0,333 5	−0,102 5	0,977 5	0,96
	4,5	0,429 23	0,408 6	−0,189 3	1,216 4	1,213 2
C.	×1,2	0,44244	0,333 5	−0,063 7	0,903 3	0,886 8
	1,8	0,442 44	0,442 44	−0,269 9	1,424 7	1,424 2
	1,10	0,442 44	0,349 45	−0,055 3	0,902 49	0,891 1

En associant à la relation précédente la relation

$$p_{r,s}=K-\sigma_{r,s},$$

on obtient pour toutes les liaisons

$$\pi_{r,r}+\pi_{r,s}-2(\pi_{r,s}+p_{r,s})=-2\ K.$$

Le tableau III montre la vérification de cette relation dans le cas du phénanthrène.

Remarquons cependant, qu'il y a un léger écart dans le cas des liaisons aboutissant à un nœud (marqués d'une croix).

TABLEAU III

Chaine	Liaison	$\pi_{r,r}+\pi_{s,s}-2\,\pi_{r,s}$	$p_{r,s}$	$\pi_{r,r}+\pi_{s,s}-2(p_{r,s}+\pi_{r,s})$
A.	3-4	0,9997	0,589 9	0,180 1
	5-6	1,058 4	0,622 8	0,187 2
	6-7	1,228 8	0,706 8	0,184 8
	×2,7	0,977 5	0,575 1	0,172 7
	4,5	1,216 4	0,701 6	0,186 8
C.	×1,2	0,903 3	0,505 9	0,108 46
	1,8	1,424 7	0,774 6	0,124 52

(*) Séance du 19 juin 1978.

(1) E. HUECKEL, *Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen.*
(2) I. SAMUEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 453.
(3) I. SAMUEL, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1236.
(4) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Rev. Scient.*, 85, 1947, p. 929.
(5) H. C. LONGUET-HIGGINS et C. A. COULSON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 971.

Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, 23, *rue du Maroc*, 75019 *Paris.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la réaction entre l'acide fluorosulfurique et les alcanes.* Note (*) de **Anne Jobert-Pérol, Michel Herlem, Francis Bobilliart** et **André Thiébault,** présentée par M. Gaston Charlot.

HSO_3F oxyde les alcanes en ions carbénium avec coupure d'une liaison C – H. Ces ions carbénium donnent lieu aux réactions suivantes : β-scission (gros carbocations en C_7, C_8...), dismutation (dans le cas des carbocations en C_5 et C_6) et alkylation suivie de β-scission (dans le cas des carbocations en C_4).

n-alkanes are oxidised by HSO_3F; *carbenium ions, generated by the cleavage of* G – H *bonds, are unstable. Alkylation can account for olicondensed compounds formed in the case of n-butane, while alkylation followed by β-scission explains isomerisation of this hydrocarbon. Disproportionation of* C_5 *and* C_6 *carbocations occurs with n-pentane and n-hexane leading to cracking and polymerisation. In the case of heavier paraffins only cracking is observed due to β-scission.*

Nous avons pu mettre en évidence [1] que les alcanes, ayant plus de trois atomes de carbone, mis en contact avec HSO_3F subissaient trois types de transformations : isomérisation, craquage et polymérisation, par l'intermédiaire d'ions carbénium dus au pouvoir oxydant du soufre au degré d'oxydation + VI [2].

Il nous a paru intéressant de préciser le comportement chimique des alcanes en milieu HSO_3F en faisant varier les facteurs susceptibles de jouer un rôle sur le cours de la réaction : temps, longueur de la chaîne carbonée, excès de SO_3, pression d'hydrogène.

Cette étude a été effectuée dans les conditions suivantes : un volume d'alcane de 7,5 ml était mis en contact avec un volume de 25 ml d'acide fluorosulfurique, à la température de + 25°C, dans une cellule haute pression. L'acide fluorosulfurique était bidistillé préalablement [2].

INFLUENCE DU FACTEUR TEMPS. — Avec le temps et pour tous les *n*-alcanes étudiés un état stationnaire est atteint; avec HSO_3F pur il est atteint en moins de 1 h. Il faut noter qu'avec l'isopentane il est atteint en moins de 10 mn.

L'évolution de la composition de la phase organique a été suivie par chromatographie en phase vapeur et le composé correspondant à chaque pic a été caractérisé par son spectre de masse. Pratiquement, quel que soit l'alcane, après réaction avec HSO_3F, on retrouve dans la phase organique les hydrocarbures suivants, classés selon le temps de rétention croissant : propane, isobutane, *n*-butane, isopentane, *n*-pentane, méthyl-2 pentane, méthyl-3 pentane, diméthyl-2.4 pentane et le diméthyl-2.3 pentane.

INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE CARBONÉE. — Le tableau I rassemble les résultats obtenus avec quelques alcanes de C_4 à C_{16}.

TABLEAU I

	Nombre d'atomes de C						
	4	5	6	7	12	14	16
Pourcentage en poids :							
Craquage	2	50	70	80	90	90	90
Isomérisation	50	17	10	5	–	–	–
Polymérisation	17	25	15	5	–	–	–
Alcane de départ	31	8	5	10	10	10	10

On constate une décroissance continuelle de la polymérisation du *n*-pentane à l'hexadécane et une augmentation concomitante du craquage.

INFLUENCE DE LA PRESSION D'HYDROGÈNE. — Dans le tableau II sont regroupés les résultats de l'influence de P_{H_2} sur le comportement du *n*-pentane.

TABLEAU II

	Pression en bars					
	0	20	30	40	50	60
n-pentane	5	17	21	22	50	67
Isopentane	17	32	37	46	35	26
Craquage	51	31	19	12	4	4
Polymérisation	25	20	23	20	11	3

Une augmentation de P_{H_2} jusqu'à 40 bar favorise l'isomérisation (l'optimum se situant à 42 bar), principalement aux dépens du craquage, la polymérisation ne diminuant que peu. Au-delà de 40 bar, lorsque P_{H_2} croît toutes les réactions sont de plus en plus freinées.

Pour cet optimum, la réaction entre le *n*-pentane et HSO_3F a été étudiée en fonction du temps : *voir* tableau III.

TABLEAU III

	Temps (mn)		
	15	30	60
n-pentane	57	35,5	23
Isopentane	26,5	40	47
Craquage	6,5	10	11
Polymérisation	10	14,5	20

Remarque. — Pour $P_{H_2} = 42$ bar, la réaction entre l'isopentane et HSO_3F a également été étudiée en fonction du temps; il faut noter que l'état stationnaire (*n*-pentane 5 %, craquage 23 %, et polymérisation 32 %) est alors atteint en 10 mn.

Dans le cas de la mise en contact du *n*-butane avec HSO_3F, une augmentation de P_{H_2} fait décroître toutes les transformations et pour 42 bar aucune réaction n'a lieu.

INFLUENCE DE L'EXCÈS DE SO_3. — Nous avons montré précédemment ([2]) que c'est le soufre au degré d'oxydation + VI qui est l'agent oxydant dans toutes ces réactions, et que HSO_3F est un donneur de SO_3. Une étude de l'influence de l'excès de SO_3 dans HSO_3F sur la réaction entre le *n*-hexane et HSO_3F a donné les résultats consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

	SO_3 (M)			
	10^{-1}	5.10^{-1}	1	2,5
Craquage	70	75	45	1
Isomérisation	10	7	4	3,7
Polymérisation	15	16	1,9	0,1
n-hexane	5	2	49	95,2

INFLUENCE DE LA BASICITÉ. — Si l'influence de l'addition de SbF_5 sur l'isomérisation des *n*-alcanes est bien connue ([3]), l'influence de la basicité était inconnue. Elle a été examinée dans le cas du *n*-hexane : *voir* tableau V.

TABLEAU V

	Concentration de $NaSO_3F$ (M)		
	0	1	2
Craquage	70	40	35
Isomérisation	10	5	3
Polymérisation	15	12	13
n-hexane	5	43	49
Temps de contact pour atteindre l'état stationnaire	30 mn	4 h	8 h

ÉPUISEMENT DE LA PHASE ACIDE. — Il a été étudié, toujours à 25°C, dans le cas du *n*-pentane, sous $P_{H_2} = 42$ bar. Un volume de 25 ml de HSO_3F bidistillé a été mis en contact 4 fois successivement, pendant 30 mn à chaque fois, avec 7,5 ml de *n*-pentane pur. Après chaque transfert, HSO_3F restant a été dosé selon une méthode décrite précédemment ([2]) : *voir* tableau VI.

TABLEAU VI

	Nombre de transferts			
	1	2	3	4
n-pentane	35,5	83	89,5	94
Isopentane	40	10	6	4
Polymérisation	14,5	3	2	1
Craquage	10	4	2,5	1
n-alcane tranformé en moles $\times 10^{-2}$	4,2	1,1	0,7	0,4
HSO_3F disparu en moles $\times 10^{-2}$	8,3	2,1	1,3	0,9
rapport $\frac{\text{moles } HSO_3F \text{ disparues}}{\text{moles } n\text{-alcane disparues}}$	1,9	1,9	1,8	2,2

De cette étude on peut donc déduire, qu'en présence de H_2, pour transformer 1 mole de RH il faut 2 moles de HSO_3F. Il faut aussi mentionner que H_2SO_4 se forme et qu'il se dégage HF et SO_2. Un mélange HSO_3F-H_2SO_4 de même composition que la phase acide après le quatrième transfert ne produit pratiquement aucune transformation du *n*-pentane.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSION. — La stœchiométrie trouvée pour la réaction entre le *n*-pentane et HSO_3F conduit à proposer l'équation :

$$\begin{array}{ccccccccc} n-\mathrm{RH} & + & 2\mathrm{HSO_3F} & + & \mathrm{H_2} & \rightleftarrows & \mathrm{isoRH} + & 2\mathrm{HF} & + \mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{SO_2} \quad (1) \\ -35 & & 2x-186 & & \mathrm{O} & & -37 & 2x-71 & -194 \; -77 \end{array}$$

$$\Delta H = -43 \text{ kcal.}$$

obtenue en considérant la séquence de réactions :

$$\mathrm{RH} - 2e^- \rightleftarrows \mathrm{R^+} + \mathrm{H^+} \quad (2), \qquad n\mathrm{R^+} \rightleftarrows \mathrm{isoR^+} \quad (3),$$

$$\mathrm{isoR^+} + \mathrm{H_2} \rightleftarrows \mathrm{isoRH} + \mathrm{H^+} \quad (4), \qquad 2\mathrm{HSO_3F} + 2e^- \rightleftarrows \mathrm{SO_4^{2-}} + 2\mathrm{HF} + \mathrm{SO_2} \quad (5).$$

L'enthalpie de la réaction a été calculée d'après les résultats de Larsen (4).

Le fait que le craquage soit faible pour le *n*-butane et prépondérant à partir du *n*-hexane et qu'une augmentation de P_{H_2} favorise l'isomérisation du *n*-pentane tandis qu'elle empêche toute transformation du butane laisse penser que :

— la coupure directe des liaisons C—C par HSO_3F n'a pas lieu, et que ce sont les liaisons C—H qui sont clivées;

— la β-scission des gros ions carbénium a lieu, d'où le craquage;

— la dismutation des carbocations en C_5 et C_6 se produit avec le *n*-pentane et le *n*-hexane conduisant au craquage et à la polymérisation de ces hydrocarbures;

— l'isomérisation du *n*-butane s'explique par le passage à un ion carbénium en C_8 (alkylation) qui subit après isomérisation la β-scission.

L'acide sulfurique étant un nucléophile doit capter les ions carbénium et inhiber toute transformation lorsque sa concentration devient importante; c'est bien ce qui a été observé lors de l'étude de l'épuisement de la phase acide.

Ainsi HSO_3F qui est à même d'oxyder, par son soufre au degré d'oxydation + VI, les alcanes en ions carbénium, n'a pas un niveau d'acidité suffisant pour stabiliser les gros carbocations et empêcher que des réactions de craquage suivent les réactions d'isomérisation.

(*) Séance du 12 juin 1978.

(1) F. Bobilliart, A. Thiébault et M. Herlem, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1485.

(2) A. Jobert-Pérol, M. Herlem, F. Bobilliart et A. Thiébault, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 109.

(3) G. A. Olah et J. Lukas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2227 et 4739.

(4) J. W. Larsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 4379.

Laboratoire de Chimie analytique générale, associé au C.N.R.S.,
10, *rue vauquelin*, 75005 *Paris.*

BIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du comportement des électrodes enzymatiques sensibles à l'urée en milieu fluorure*. Note (*) de **Canh Tran Minh** et **Jacques Beaux**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le comportement des électrodes enzymatiques pour le dosage de l'urée en milieu fluorure a été étudié. On compare la réponse, vis-à-vis de l'urée, en milieu fluorure des différentes électrodes obtenues en faisant varier un paramètre intervenant dans la méthode de fixation de l'enzyme. Une électrode à uréase, peu sensible aux ions fluorure a été réalisée.

The behaviour of enzyme electrodes sensitive to urea in the presence of fluoride ions has been studied. Electrode responses versus a parameter related to the enzyme binding method were reported. An urease electrode slighty affected by fluoride ions was constructed.

L'urée est un produit biologique dont la détection et la mesure présentent un grand intérêt en analyse clinique. Cette détection peut se réaliser au moyen d'électrodes enzymatiques à uréase immobilisée, avec une reproductibilité et une fiabilité excellente [([1]) à ([7])].

Cependant, lors du dosage simultané du glucose et de l'urée dans le sang, les ions fluorure ajoutés pour inhiber la glycolyse, affectent la réponse de l'électrode.

Nous nous sommes attachés à réaliser une électrode à uréase très peu sensible aux ions fluorure, dosant au moins dans la gamme de concentration couramment utilisée.

I. Réalisation des électrodes enzymatiques. — Ces électrodes sont obtenues par revêtement des électrodes à P_{CO_2} d'une membrane contenant l'uréase immobilisée par liaisons covalentes selon une technique analogue à celle déjà décrite ([8]).

— On prépare d'abord une solution d'uréase à 510 unités d'enzyme (« Sigma », type VI, 5,1 unité/mg) par millilitre d'albumine humaine (Centre de Transfusion sanguine de Lyon).

— On prélève 10 µl de cette solution qu'on dépose ensuite sur la membrane silicone de l'électrode à P_{CO_2}. On y ajoute, ensuite, 1 µl de solution de glutaraldéhyde à 25 %.

Le temps de réticulation est variable selon le type d'électrodes enzymatiques choisies par la suite (type I ou type II). Après ce temps de réticulation, l'électrode est lavée à l'eau distillée pendant quelques minutes. Elle est alors prête à l'emploi. Pour les mesures, on peut, soit la relier à un pH-mètre « Radiometer PHM 64 », soit à un enregistreur « Tacussel » équipé d'un tiroir électrométrique « Tved ». La tête de l'électrode baigne dans une solution de tampon phosphate pH 7,0 contenant l'urée en présence ou non d'ions fluorure et thermo-régularisée à 25°C. Suivant la concentration en urée d'une part, et la concentration en ions fluorure d'autre part, on obtient un état quasi stationnaire au bout de 2-3 mn environ. La valeur du potentiel est alors notée et sera utilisée ultérieurement pour l'étalonnage. Afin de limiter les variations de pH au niveau de la membrane, il est souhaitable d'avoir une concentration assez importante en tampon phosphate ($C \geqq 0{,}25$ M).

II. Résultats et discussion. — Le dosage de l'urée par capteur enzymatique, met en jeu la réaction suivante de décomposition de l'urée :

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,NH_3.$$

Au pH de travail, on a en plus les équilibres suivants :

$$CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-.$$

$$2\,NH_3 + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,NH_4^+.$$

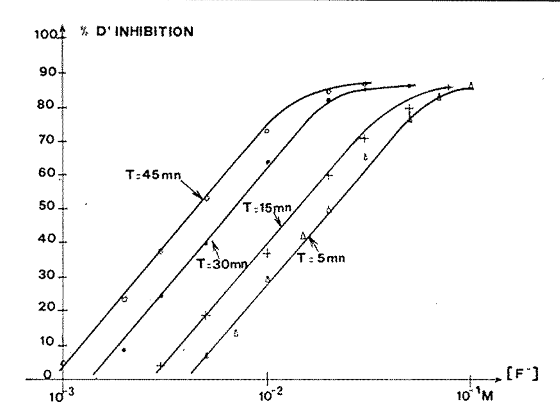


Fig. 1. — Variation du pourcentage d'inhibition en fonction de $[F^-]$ pour différents temps T de réticulation et [urée] = 5.10^{-3} M.

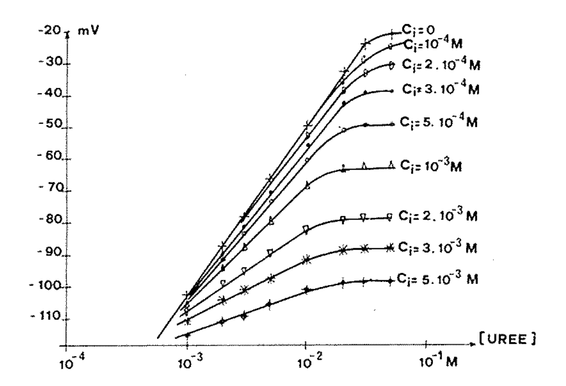


Fig. 2. — Réponse de l'électrode vis-a-vis de l'urée pour différentes concentrations C_i en ions fluorure.

Comme pour une valeur de pH donnée, le rapport $[HCO_3^-]/[CO_2]$ = Cte, la détection du CO_2 libre par électrode à P_{CO_2} permet le dosage direct de l'urée.

Cette détection peut être affectée par un certain nombre d'inhibiteurs de l'uréase, en particulier les ions fluorure, utilisés fréquemment en analyse clinique. Afin de pouvoir chiffrer le pouvoir inhibiteur des ions fluorure, on définit le pourcentage d'inhibition comme suit pour une concentration d'urée donnée :

$$\text{pourcentage d'inhibition} = \left[1 - \frac{P_{CO_2} \text{ avec } F^-}{P_{CO_2} \text{ sans } F^-}\right] \times 100.$$

Du fait de la réversibilité de l'inhibition, le temps d'incubation n'a pas d'influence sur le pourcentage d'inhibition.

Pour une concentration en urée bien définie, la courbe représentant le pourcentage d'inhibition en fonction du logarithme de la concentration en ions F^- possède une partie linéaire et s'incurve vers les concentrations élevées en ions F^- (*fig.* 1). Cette courbe est

fonction du degré de réticulation de l'enzyme : elle se déplace vers les basses concentrations en ions F^- lorsque le temps de réticulation augmente (*fig.* 1). La réponse de l'électrode vis-à-vis de l'urée peut alors être représentée en fonction des différentes concentrations en ions F^- (*fig.* 2).

On peut remarquer d'après la figure 1, l'importance du temps de réticulation T sur la sensibilité de l'électrode aux ions F^-. Ainsi, on peut réaliser une électrode peu sensible aux ions F^-, en utilisant un temps de réticulation faible (électrode de type I : T = 1 mn 30 s) ou une électrode sensible aux ions F^- (électrode de type II : T ≧ 30 mn).

Pour une électrode de type I, nous avons observé un seuil de sensibilité aux ions fluorures de 2.10^{-2} M pour une concentration en urée de 10^{-2} M, alors que pour l'électrode de type II, ce seuil est de 2.10^{-3} M pour la même concentration en urée (T = 30 mn).

III. Application au dosage de l'urée en milieu biologique. — En milieu ne contenant pas d'ions fluorure, l'urée sanguine peut être dosée par des électrodes enzymatiques utilisant des électrodes de base telles que P_{CO_2}, P_{NH_3}, $P_{NH_4^+}$ [(9) à (13)]. Toutes ces électrodes sont affectées par la présence des ions F^-.

Tableau I

Comparaison des réponses des électrodes (type 1 et 2) pour différentes concentrations en urée (sans ions F^-)

Échantillon N°	[urée] (g/l) témoin	[urée] (g/l) électrode type 1	[urée] (g/l) électrode type 2
1	0,20	0,18	0,18
2	0,23	0,21	0,21
3	0,37	0,36	0,37
4	0,45	0,44	0,44
5	0,46	0,43	0,44
6	0,60	0,57	0,63

Tableau II

Comparaison des réponses des électrodes (type 1 et 2) pour différentes concentrations en urée (en présence d'ions F^-)

Échantillon N°	[urée] (g/l) témoin	[urée] (g/l) électrode type 1	[urée] (g/l) électrode type 2
1	0,18	0,13	0,15
2	0,26	0,28	0,14
3	0,42	0,41	0,15
4	0,50	0,49	0,20
5	0,83	0,84	0,23
6	1,48	1,47	0,26

L'électrode de type 1 que nous avons réalisée permet un dosage possible de l'urée en présence ou non d'ions F^-, du fait qu'elle est peu sensible aux ions F^-. Ceci a pu être confirmé par les essais effectués avec des échantillons provenant d'un laboratoire d'analyse médicale, les témoins ayant été dosés par spectrophotométrie à 520 nm après addition de diacétyl-monoxime, thiosemicarbazide et acide sulfurique à 20 % (14) (tableaux I et II).

En l'absence d'ions fluorure, les résultats obtenus avec les deux électrodes sont identiques, et en accord avec les témoins. En présence d'ions fluorure, l'électrode de type I donne des résultats sensiblement identiques aux témoins, tandis qu'avec l'électrode de type II, les résultats sont différents.

IV. CONCLUSION. — Grâce à une bonne reproductibilité et une durée de vie dépassant plusieurs mois, l'électrode de type I ainsi obtenue permet le dosage possible de l'urée, sans être perturbée par un dosage simultané du glucose nécessitant la présence des ions fluorure.

(*) Séance du 19 juin 1978

(1) S. A. KATZ e C. A. RECHNITZ, *Z. Anal. Chem.*, 196, (4), 1963, p. 248.
(2) G. G. GUILBAULT, S. S. KUAN et P. BRIGNAC, *Anal. Chim. Acta*, 47, 1969, p. 5031.
(3) G. G. GUILBAULT et F. SHU, *Anal. Chem.*, 44, 1972, p. 2161.
(4) R. LLENADO et G. RECHNITZ, *Anal. Chem.*, 46, 1974, p. 1109.
(5) G. G. GUILBAULT et E. HRABANKOVA, *Anal. Chim. Acta*, 52, 1970, p. 287.
(6) G. G. GUILBAULT et G. NAGUY, *Anal. Chem.*, 45, 1973, p. 417.
(7) T. ANFALT, A. GRANELLI et D. JAGNER, *Anal. Letters*, 6, 1973, p. 969.
(8) C. TRAN MINH, R. GUYONNET et J. BEAUX, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 115.
(9) G. G. GUILBAULT et J. C. MONTALVO, *Anal. Letters*, 2, 1969, p. 283.
(10) G. G. GUILBAULT, R. K. SMITH et J. C. MONTALVO, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 600.
(11) J. RUZICKA et E. H. HANSEN, *Anal. Chim. Acta*, 69, 1974, p. 129.
(12) E. H. HANSEN et J. RUZICKA, *Anal. Chim. Acta*, 71, 1974, p. 225.
(13) G. G. GUILBAULT et M. STARP, *Anal. Chim. Acta*, 73, 1974, p. 365.
(14) W. H. MARSH, B. FINGERHUT et H. MILLER, *Clinical Chemistry* II, 1965, p. 624.

Groupe de Chimie physique des Solutions, Centre de Chimie physique,
École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de quelques caractéristiques magnétiques des ferrites de métaux bivalents obtenus par réaction de double décomposition.* Note (*) de **Bernard Durand, Jacques M. Pâris** et **Marcelle Escoubes,** transmise par M. Georges Champetier.

Des ferrites de métaux bivalents ont été préparés, par réaction de double décomposition entre un ferrite alcalin et un sel fondu. L'évolution de leurs propriétés magnétiques traduit, dans tous les cas, une augmentation de la taille des cristallites qui constituent les poudres.

Divalent metals ferrites are prepared, by a double decomposition reaction between an alkaline ferrite and a molten salt. The evolution of their magnetic properties comes from an increase of the powder particles size.

INTRODUCTION. — Des ferrites de métaux bivalents MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Mg, Mn) ont été préparés par réaction de double décomposition entre un ferrite alcalin et un sel de métal bivalent fondu ([1]). Une étude détaillée de leurs conditions de formation et de leurs propriétés ([2]) montre que leurs caractéristiques magnétiques sont liées à leur morphologie.

L'influence de la taille des grains sur le profil des courbes thermomagnétiques $\chi = f(t)$ et magnétiques $\sigma = f(H)$, ainsi que sur la valeur des aimantations à saturation σ_s fait l'objet de la présente Note.

MOMENTS MAGNÉTIQUES À SATURATION. — Ils ont été déterminés à partir des variations de l'aimantation spécifique en fonction du champ magnétique appliqué. Les mesures ont été réalisées au Service national des Champs Intenses par la méthode d'extraction sur des échantillons non orientés et bloqués. Le champ appliqué pouvait atteindre 150 000 Oe. Les aimantations à saturation ont été calculées à partir d'une loi d'approche séparant la composante ferromagnétique de la composante paramagnétique du type :

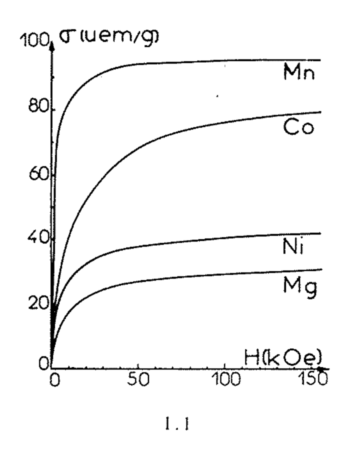
$$\sigma = \sigma_s\left(1 - \frac{a}{H}\right) + \chi H.$$

Les ferrites préparés à 600°C sont formés de cristallites dont la taille moyenne, mesurée par élargissement de raies de diffraction X, est voisine de 700 Å. Ils se saturent très difficilement (*fig.* 1.1) et présentent des aimantations à saturation (tableau) inférieures à celles déjà attribuées [([3]), ([4])], aux différents ferrites envisagés. Recuit à 1 000°C, le ferrite de nickel est constitué de cristallites dont la taille moyenne dépasse 3 000 Å. Il se sature alors beaucoup plus facilement (*fig.* 1.2) et son moment à saturation croît de 40,58 à 50,17 u. e. m./g. Cette valeur est proche de celle attribuée au ferrite massif (52,56 u. e. m./g). Une telle variation provient d'un changement de morphologie et non de composition.

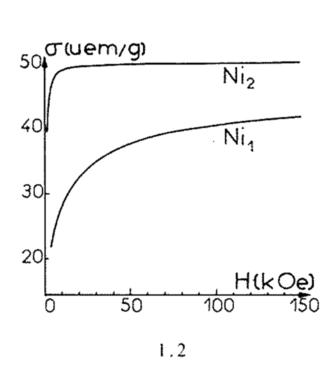
TABLEAU

Échantillons	σ_s u. e. m./g — Ferrites préparés à 600°C	σ_s u. e. m./g — Valeurs attribuées aux produits massifs	Points de Curie — Mesurés	Points de Curie — Références
$NiFe_2O_4$	40,58	52,42	605	585-600
$CoFe_2O_4$	79,65	93,78	520	515
$MgFe_2O_4$	30,94	24,01-60,03	353-376	315-440
$MnFe_2O_4$	95,59	106,50	315	303-330

POINTS DE CURIE. — Le comportement thermomagnétique des ferrites a été analysé entre la température ambiante et 1 000°C, en suivant les variations de la force magnétique F_m d'un échantillon dans un champ inférieur à 500 Oe. La force magnétique, sa dérivée et la température sont enregistrées simultanément. A partir de ces trois courbes, le point de Curie correspondant à la variation maximale de force magnétique est déterminé par une méthode graphique. Les courbes thermomagnétiques des produits préparés à 600°C, chauffés *in situ* à 900°C et recuits à 1 000°C pendant 4 h à l'air font l'objet de la figure 2. L'évolution importante observée dans tous les cas s'interprète parfaitement en fonction d'une modification morphologique des poudres.



1.1



1.2

Fig. 1. — Variation de l'aimantation spécifique en fonction du champ appliqué. 1.1 Ferrites de Mg, Ni, Co et Mn préparés à 600°C; 1.2 Ferrite de nickel préparé à 600°C (Ni_1) et recuit à 1 000°C (Ni_2).

Pour le ferrite de nickel, la variation de l'aimantation du produit initial en fonction de la température (*fig.* 2.1) admet, entre 50 et 500°C, une loi en 1/T type Langevin. Ceci peut être attribué à des propriétés superparamagnétiques des grains très fins se comportant comme des monodomaines d'aimantation dont les orientations, dans un champ faible inférieur au champ coercitif, peuvent être réparties au hasard dans tous les angles de l'espace. Vers 600°C, la manifestation d'un point de Curie signale que la poudre présente cependant une certaine proportion de grains suffisamment gros pour manifester les propriétés ferrimagnétiques du ferrite $NiFe_2O_4$ dans les champs très faibles.

Pour le ferrite de cobalt, la courbe thermomagnétique du produit initial (*fig.* 2.2) est caractérisée par une élévation de F_m dès la température ambiante. Nous pouvons considérer que le champ appliqué devient progressivement, au cours du chauffage, supérieur au champ coercitif nécessaire à une orientation résultante convenable des grains fins. Ceci provoque une augmentation de l'aimantation globale jusqu'à la manifestation du point de Curie à 523°C qui traduit également l'existence de grains suffisamment gros pour présenter le comportement ferrimagnétique du produit massif.

Après chauffage à 900°C, les courbes d'aimantation (*fig.* 2.1 et 2.2) sont considérablement modifiées et deviennent caractéristiques de composés ferrimagnétiques. L'aimantation à 20°C est multipliée par un facteur voisin de 7 pour le ferrite de nickel, de 5 pour le ferrite de cobalt. Les courbes n'évoluent plus sensiblement après un recuit de 4 h à 1 000°C à l'air.

Pour le ferrite de magnésium, la courbe thermomagnétique du produit initial (*fig.* 2.3) est déjà caractéristique de propriétés ferrimagnétiques. Le point de Curie à 353°C est intermédiaire entre ceux des ferrites non idéalement inverse (315°C) et statistiquement désordonné (440°C). Par chauffage à 900°C, l'aimantation est seulement multipliée par un facteur 2 et le point de Curie se déplace vers 376°C. Il y aurait donc simultanément augmentation de la taille des grains et modification de la répartition des ions Mg^{++} entre les sites tétraédriques et octaédriques du réseau.

Pour le ferrite de manganèse enfin, la courbe du produit initial est caractéristique d'un produit ferrimagnétique et présente un point de Curie à 315°C compatible avec ceux proposés dans la littérature ([3]) et ([4]). L'évolution après chauffage à 900°C est modérée, cependant le point de Curie se déplace jusqu'à 353°C. Cela traduit un début de transformation du produit.

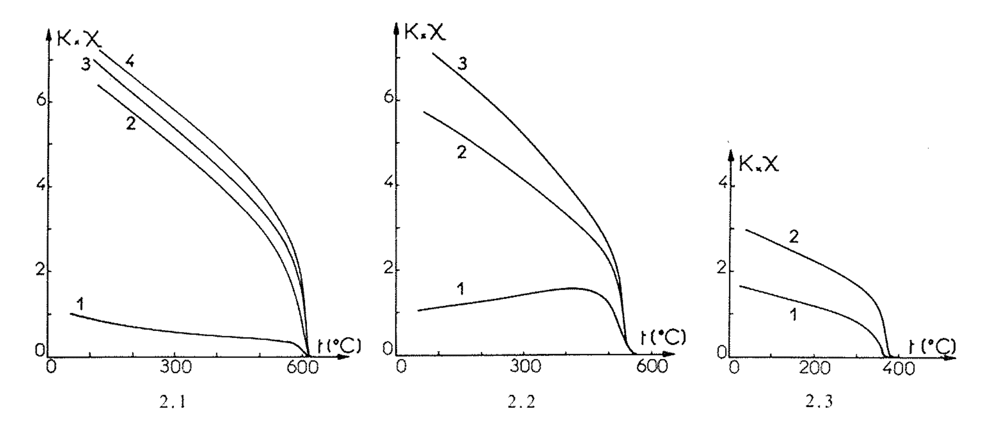


Fig. 2. — Évolution des courbes thermomagnétiques en fonction du traitement thermique. 2.1 $NiFe_2O_4$: 1, 1er cycle; 2, 2e cycle; 3, 3e cycle; 4, ferrite recuit à 1 000°C; 2.2 $CoFe_2O_4$: 1, 1er cycle; 2, 2e cycle; 3, ferrite recuit à 1 000°C; 2.3 $MgFe_2O_4$: 1, 1er cycle; 2, 2e cycle.

CONCLUSION. — En définitive, les variations des propriétés magnétiques par chauffage traduisent, dans tous les cas, une augmentation de la taille des grains. Seuls les ferrites de nickel et de cobalt présentent dans le produit initial une proportion suffisante de petits cristallites pour faire appel aux propriétés ferrimagnétiques des grains fins. Ceci est en accord avec l'importance de l'écart entre le moment à saturation du produit initial et celui attribué au produit massif ($NiFe_2O_4$ 23 %, $CoFe_2O_4$ 17 %, $MnFe_2O_4$ 10 %).

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) B. DURAND et J. M. PÂRIS, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 695-700.
(2) B. DURAND, J. M. PÂRIS et M. ESCOUBES, *Ann. Chim. fr.*, 3, 1978, p. 135-141.
(3) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 17, (1), Masson, Paris, 1967.
(4) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Numerical Data and Functional Relationships* in *Science and Technology*, III-4. Hellwege, Berlin-Heidelberg-New York 1970.

B. D. et J. M. P. : *Laboratoire de Chimie minérale, U.E.R. de Chimie-Biochimie, Université Claude-Bernard, Lyon-I*, 69621 *Villeurbanne;*
M. E. : *Laboratoire de Chimie appliquée et Génie chimique, E.R.A. C.N.R.S. n° 300, Université Claude-Bernard, Lyon-I*, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Préparation et étude de l'antimonate de strontium* $Sr_7Sb_2O_{12}$.
Note (*) de **Abdol Ali Alemi** et **Robert Renaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

A l'état solide, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_4 réagit avec l'oxyde de strontium SrO pour former un nouvel antimonate $Sr_7Sb_2O_{12}$. La structure cristalline a été établie : le réseau est cubique à faces centrées de groupe spatial O_h^7 F *d* 3 *m* avec *a* = 8,325.

In the solid state, antimony oxide Sb_2O_4 *reacts with strontium oxide* SrO *to give a new strontium antimonate* $Sr_7Sb_2O_{12}$. *The crystal structure has been determined: the elementary cell is face centered cubic; the space group of the lattice is* O_h^7 F *d* 3 *m with a* = 8,325.

Dans le cadre de nos recherches sur les oxydes d'antimoine, nous avons pu mettre en évidence un nouvel antimonate (V) lors de l'étude des réactions entre l'oxyde d'antimoine Sb_2O_4 et l'oxyde de strontium SrO.

Lorsque dans la réaction $Sb_2O_4 + n\,SrO$, la proportion de SrO est augmentée, l'analyse radiocristallographique révèle une phase nouvelle pour des valeurs de *n* supérieures à 3.

Ce composé n'a pu être isolé que pour le mélange $Sb_2O_4 + 7\,SrCO_3$ porté à 1 100° sous vide dynamique pendant 24 h, puis pendant 12 h à 1 200° sous oxygène, selon la réaction

$$Sb_2O_4 + 7\,SrCO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2^{\uparrow} + Sr_7Sb_2O_{12}$$

La formule proposée a pu être vérifiée par analyses thermogravimétrique et chimique.

Le spectre de rayons X de ce composé (tableau) permet une indexation dans le système cubique faces centrées de paramètre *a* = 8,325 Å. C'est le premier antimonate de strontium cubique, mis en évidence à ce jour parmi les composés déjà signalés [(1) à (5)].

Ce composé a une structure identique à celle de deux antimonates à structure spinelle : $Zn_7Sb_2O_{12}$ et $Co_7Sb_2O_{12}$ étudiés par J. Dulac et A. Durif (6), puis par G. Bayer (7).

Tableau

h k l	I	d_{mes}	d_{cal}	*h k l*	I	d_{mes}	d_{cal}
1 1 1	33	4,812	4,806	4 2 0	10	1,863	1,861
2 0 0	16	4,170	4,162	4 2 2	50	1,699	1,699
2 2 0	100	2,943	2,943	5 1 1 } 3 3 3 }	14	1,601	1,602
3 1 1	14	2,512	2,510				
2 2 2	12	2,390	2,403	4 4 0	21	1,469	1,471
4 0 0	46	2,083	2,081	5 3 1	10	1,406	1,407
3 3 1	12	1,910	1,909				

Nous avons pu vérifier l'identité de la structure de $Sr_7Sb_2O_{12}$ avec celle du composé $Zn_7Sb_2O_{12}$ en remplaçant dans ce composé SrO par ZnO. L'étude des différents mélanges ($6\,SrO + ZnO + Sb_2O_4$, $5\,SrO + 2\,ZnO + Sb_2O_4$...) permet de constater le passage progressif de $Sr_7Sb_2O_{12}$ à $Zn_7Sb_2O_{12}$ par formation d'une solution solide continue avec variation du paramètre.

Les deux structures sont donc identiques et $Sr_7Sb_2O_{12}$ possède une structure spinelle avec une répartition atomique dans le groupe d'espace O_h^7 F *d* 3 *m* qui dérive des titanates spinelles $TiM_2^{II}O_4$ par une substitution du type $3\,Ti = 2\,Sb + M^{II}$.

La densité de $Sr_7Sb_2O_{12}$: 6,40 ± 0,01 a été déterminée à l'aide d'un picnomètre et permet de calculer le nombre de motifs par maille, égal à 2.

Le spectre infrarouge de $Sr_7Sb_2O_{12}$ est caractérisé par deux larges bandes situées à 650 et 400 cm^{-1}.

(*) Séance du 26 juin 1978.

(1) W. L. WANMAKER, A. H. HOEKSTRA et J. G. VERRIET, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 537.
(2) W. W. COFFEEN, *J. Amer. Cer. Soc.*, 39, 1956, p. 154.
(3) A. BYSTROM, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 18 A, 1944, p. 21.
(4) A. MAGNELI, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 15 B, 1941, p. 3.
(5) N. ZENAIDI, R. RENAUD et F. A. JOSIEN, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1029.
(6) J. DULAC et A. DURIF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 747.
(7) G. BAYER, *Naturwissen.*, 48, 1961, p. 46.

Laboratoire de Physicochimie des Solutions,
Université de Paris-VI, 8, *rue Cuvier*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en spectrométrie ultraviolette de diazoles-1.3 et de diazines-1.3. Diazoles-1.3 substitués en position 2 et leurs sels quaternaires associés.* Note (*) de **Jacky Kister, Danielle Bouin-Roubaud, Parina Hassanaly, Henri Dou** et **Jacques Metzger,** présentée par M. Georges Champetier.

Description des spectres ultraviolets de diazoles-1 3 substitués en position 2 et de leurs sels quaternaires associés. Les effets de substitution et de solvants sont discutés.

We describe the ultraviolet spectra of 2-substituted-1,3 diazoles and their quaternary salts. Substitution effect and solvent effect are discussed.

Cette étude fait suite à celle des imidazolidine thiones-2 et hexahydropyrimidine thiones-2 monosubstituées en N_1 et de leurs sels quaternaires ([1]), ainsi qu'à celle des alkyl-1 et alkyl-1 méthyl-3 Δ_4-imidazolinethione-2, leurs iodhydrates et sels quaternaires ([2]) et à celle des alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2 imidazolines et tétrahydropyrimidines, thiones de réarrangement et produits d'hydrolyse ([3]).

L'étude théorique des azoles et plus particulièrement de l'imidazole a déjà été réalisée ([4]). Une approche par la méthode CNDO/*s* appliquée aux alkyl-1 et alkyl-1 alkylthio-2 imidazoles, leurs sels quaternaires et les thiones de réarrangement est en cours et viendra compléter les résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire ([5]).

I. Résultats expérimentaux. — La synthèse de ces produits a été réalisée par catalyse par transfert de phase et a déjà fait l'objet de publications [([6]), ([7])].

Les alcoyl thio-2 imidazoles sont distillés sur hydrure de calcium ou sur potasse et conservés en ampoules scellées à l'abri de la lumière. L'enregistrement des spectres ultraviolets a été réalisé sur spectrophotomètre « Cary 14 ». L'éthanol utilisé a été purifié, le chlorure de méthylène est un produit pour spectroscopie, l'eau utilisée est de l'eau permutée. Les résultats sont consignés dans les tableaux I à III.

II. Discussion des résultats. — Seules les bandes susceptibles d'être pointées avec précision seront discutées dans ce qui suit.

(*a*) *Effets de substitution.* — Le méthyl-1 méthylthio-2 imidazole présente une première bande d'absorption attribuée à une transition de type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ située dans l'éthanol vers 223 nm et dans le chlorure de méthylène vers 226 nm, ainsi qu'une autre bande de même type vers 250 nm. On retrouve la même structure de spectre pour les autres composés, l'influence du substituant fixé sur le soufre étant négligeable, excepté pour des substituants de type benzyle et allyle à effet de conjugaison élevé.

Dans le cas des dérivés N-alkylés, l'accroissement du poids du substituant n'entraîne pas d'effet jusqu'au tertiobutyle comme cela avait été observé pour les autres séries ([3]).

Pour étudier l'effet de la S substitution, nous avons comparé les dialkyl-1.2 imidazoles et les alkyl-1, alkylthio-2 imidazoles. Le méthyl imidazole absorbe en solution aqueuse vers 210 et 268 nm. La substitution par un groupement méthyl thio en position 2 entraîne un effet bathochrome de l'ordre de 37 nm. Cet effet se retrouve quasi uniformément pour les composés N substitués ([5]). Le même type d'observation a été rapporté par Chanon ([8]) en série thiazolinique (41,5 nm) et pyridinique (35 nm) ([9]) ou dans le cas des thiophènes (38 nm) ([10]).

TABLEAU I

Alkyl-1 méthylthio-2 imidazoles. Caractéristiques des thioéthers N-substitués

R		λ (nm)	Log ε
H	*a*........	220 –250,5	3,936–3,605
	b........	225 –255,0	3,411–3,684
CH_3	*a*........	223 –250	3,846–3,684
	b........	226 –255,3 (e)	3,886–3,688
C_2H_5 (6c)	*a*........	224 –250	3,834–3,647
	b........	226 –255	3,810–3,633
iso-C_3H_7 (6c)	*a*........	224 –250	3,281–3,635
	b........	226,5–255	3,160–3,584
ter-C_4H_9 (6c)	*a*........	225 –253,5	3,792–3,635
	b........	230 –256,5	3,790–3,560
C_6H_5 (6c)	*a*........	– 260	– 3,678
	b........	226 –263	4,060–3,662

a, éthanol; *b*, dichlorométhane.

TABLEAU II

Méthyl-1 alkylthio-2 imidazoles. Caractéristiques des thioéthers S-substitués

R		λ (nm)	Log ε
CH_3	*a*........	222,9–250	3,846–3,633
	b........	226 –255,3 (e)	3,886–3,688
C_2H_5	*a*........	222,9–250	3,747–3,330
	b........	222,4–244,5 (e)	3,491–3,334
n-C_3H_7	*a*........	222,4–250	3,804–3,694
	b........	223,8–245,3 (e)	3,853–3,721
n-C_4H_9	*a*........	222,3–250	3,846–3,728
	b........	223,5–245,3 (e)	3,883–3,740
iso-C_3H_7	*a*........	225 –249,5	3,800–3,646
	b........	224,4–248,8 (e)	3,834–3,709
Allyle	*a*........	225,5–252,6	3,788–3,662
	b........	224,7–246,5 (e)	3,878–3,706
Benzyle	*a*........	215 –257	4,041–3,740
	b........	216,2–252,6 (e)	4,103–3,738
Cyclopentyle	*a*........	225,6–250	3,843–3,708
	b........	225,8–248,2 (e)	3,890–3,740

a, éthanol; *b*, dichlorométhane.

TABLEAU III

Caractéristiques des sels quaternaires S-substitués

R		λ (nm)	Log ε
C_2H_5	*a*........	221 -260,5	4,313-3,614
	b........	239,5-271,2-290	4,244-3,585-3,090
iso-C_3H_7	*a*........	221,8-258,6	4,288-3,610
	b........	240-268-295	4,262-3,645-3,148
n-C_3H_7	*a*........	221,4-260	4,235-3,560
	b........	239,5-269-296	4,269-3,654-3,026
n-C_4H_9	*a*........	221,1-260,5	4,300-4,625
	b........	239 -265	4,228-3,730
Cyclopentyle	*a*........	221,7-264	4,237-3,628
	b........	240 -265	4,297-3,703
Benzyle	*a*........	219 -265	4,318-3,607
	b........	243,8-263	4,257-4,155
Allyle	*a*........	220,5-260	4,277-3,393
	b........	242 -261,8	4,206-3,995

a, éthanol; *b*, dichlorométhane.

Dans le cas des sels quaternaires les effets dus à la substitution en position 2 sur le soufre sont négligeables. On remarque une bande intense autour de 221 nm dans l'éthanol et 240 nm dans le chlorure de méthylène semblable à celle observée pour les dérivés du thiazole ([11]) et autres sels quaternaires ([12]).

Quant aux autres maximums ils apparaissent à des longueurs d'onde plus élevées et ils sont dus à l'absorption du cation ainsi qu'à des transferts de charge [([11]), ([6a])]. Nous notons un effet hyperchrome par abaissement de la température ([13]).

(*b*) *Effets de solvants*. — Les tableaux I, II et III traduisent ces effets. Nous constatons un effet bathochrome lors du passage d'un solvant protique à un solvant aprotique pour la bande la plus énergétique des thioéthers S et N substitués. Pour l'autre bande apparaissant à des longueurs d'onde plus grandes, l'effet paraît inversé dans le cas des thioéthers S-substitués mais cela est dû au fait que nous avons seulement un épaulement souvent à peine discernable.

(*) Séance du 3 juillet 1978.

([1]) G. Assef, D. Bouin-Roubaud, J. Kister et J. Metzger, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 485.
([2]) G. Assef, D. Bouin-Roubaud, J. Kister et J. Metzger, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 143.
([3]) D. Bouin-Roubaud, J. Kister, G. Assef et J. Metzger, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 521.
([4]) M. Roche, *Thèse Sciences*, Marseille, 1970.
([5]) J. Kister, D. Bouin-Roubaud, L. Bouscasse et J. Metzger (travaux en cours).

(⁶) (*a*) J. KISTER, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1974; (*b*) J. KISTER, *Thèse Sciences*, Marseille, 1977; (*c*) G. ASSEF, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1976.

(⁷) P. HASSANALY, H. DOU, J. METZGER, G. ASSEF et J. KISTER, *Synthesis*, 4, 1977, p. 253.

(⁸) M. CHANON et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1868.

(⁹) S. F. MASON, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, A. R. KATRITSKY, ed., Acad. Press, New York et Londres, 2, 1963, p. 46.

(¹⁰) G. HORVATH et A. I. KISS, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 921.

(¹¹) A. CORMONS, D. BOUIN et A. FRIEDMANN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 5.

(¹²) J. GARCIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2284.

(¹³) S. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 493, 1960, p. 2437.

Laboratoire de Chimie organique A,
Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de germylènes vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène.* Note (*) de **Annie Castel, Pierre Rivière, Jacques Satgé** et **André Cazes,** présentée par M. Henri Normant.

Dans l'action des germylènes Ph_2Ge, PhGeX (X = F, Cl), GeF_2 sur l'oxyde d'éthylène, sont observées des réactions d'insertion (radicalaires ou polaires) dans le cycle oxiranne avec formation de germaoxétannes qui se dimérisent rapidement en digermadioxocannes.

Dans le cas des germylènes halogénés, la réaction de clivage de l'oxiranne suivie d'insertion sur la liaison germanium-halogène est prépondérante. Les nouveaux halogénoéthoxygermylènes formés s'insèrent, à leur tour, dans le cycle oxiranne.

Radical or polar insertion reactions in the oxirane ring are observed in the reaction of germylenes Ph_2Ge, PhGeX (X = F, Cl), GeF_2 *with ethylene oxide. These reactions lead to germaoxetanes which dimerise and give digermadioxocanes.*

With halogenogermylenes, the main reaction is the oxirane cleavage, followed by its insertion into the germanium-halogen bond. The newly formed haloethoxygermylenes react further by insertion into the oxirane ring.

Les espèces divalentes du germanium présentent une électrophilie décroissante dans l'ordre $X_2Ge > RGeX > R_2Ge$ (R = alcoyle ou phényle, X = halogène) qui a pu être mise en évidence à partir de leur aptitude à se complexer avec divers nucléophiles [(1), (2), (3)] ainsi que par certains aspects de leur réactivité chimique [(2), (4)].

Nous décrirons ici la réactivité de cette même série de germylènes vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène.

Les germylènes les moins électrophiles tels que le diphénylgermylène stabilisé sous forme complexée (2) ne réagissent généralement pas avec l'oxyde d'éthylène dans des conditions douces (T < 100°C).

Cependant, après une longue irradiation ultraviolette à 35°C, nous avons pu caractériser le dioxadigermacyclooctane formé après insertion du germylène dans l'époxyde et dimérisation du germaoxétanne intermédiairement formé.

Le dioxadigermacyclooctane a pu être obtenu, par ailleurs, dans la déchlorhydratation de l'alcool chlorogermanié correspondant.

$Ph_2Ge{:}Et_3N + CH_2{-}CH_2$ (époxyde, O) $\xrightarrow[35°C]{h\nu}$ $(-Et_3N)$ → $\frac{1}{n}(Ph_2Ge)_n$

→ $Ph_2Ge{-}CH_2$ / $O{-}CH_2$ (cycle) $\longrightarrow \frac{1}{2}\ Ph_2Ge\langle^{OCH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2O}\rangle GePh_2$

$-HCl$ ↑ Et_3N (73%)

$Ph_2ClGeCH_2CH_2OH$

Cette réaction procède certainement par photolyse de l'oxiranne et réaction du biradical formé avec le germylène vraisemblablement à l'état triplet.

Par thermolyse (48 h à 130°C) l'action du diphénylgermylène sur l'oxyde d'éthylène conduit également, *via* le germaoxétanne, au dioxadigermacyclooctane avec un bon rendement (53 %).

$$Ph_2Ge,Et_3N + CH_2-CH_2(O) \xrightarrow[48\ h]{130°C} Et_3N + \frac{1}{n}(Ph_2Ge)_n\ (47\%) + Ph_2Ge-CH_2-CH_2-O\ (\text{cycle})$$

$$\downarrow$$

$$Ph_2HGeCH_2CH_2OH \xleftarrow[\text{éther}]{LiAlH_4} \frac{1}{2}\ Ph_2Ge(O-CH_2CH_2)(CH_2CH_2-O)GePh_2\ (53\%)$$

Les germylènes halogénés réagissent plus facilement, dès la température ambiante, avec l'oxyde d'éthylène en conduisant principalement à de nouvelles espèces bivalentes du germanium formées par clivage et insertion de l'oxiranne dans la liaison germanium-halogène.

Des réactions de clivage et insertion du même type ont été signalées à partir de dérivés organiques halogénés du germanium IV [(5)-(9)].

Elles conduisent, dans notre cas, à de nouveaux (halogénoéthoxy) germylènes qui ont été caractérisés par cycloaddition sur le diméthylbutadiène (1).

$$Ph(X)Ge + CH_2-CH_2(O) \xrightarrow{80°C} Ph\ddot{G}eOCH_2CH_2X \xrightarrow{\text{diméthylbutadiène}} Ph(XCH_2CH_2O)Ge\ (\text{germacyclopentène})$$

X = Cl, F

$$Ph\ddot{G}eOCH_2CH_2X \xrightarrow[120°C]{CH_2CH_2O\ \text{excès}} Ph(XCH_2CH_2O)Ge(O-CH_2-CH_2) \longrightarrow \frac{1}{2}\ Ph(XCH_2CH_2O)Ge(OCH_2CH_2)(CH_2CH_2O)Ge(Ph)OCH_2CH_2X$$

$$\xrightarrow{LiAlH_4} PhH_2GeCH_2CH_2OH$$

Cependant en présence d'un excès d'oxyde d'éthylène et à 120°C, nous avons observé l'insertion de l'(halogénoéthoxy) phénylgermylène dans l'oxiranne avec formation du germaoxétanne correspondant qui se dimérise dès sa formation en dioxadigermacyclooctane mis en évidence par RMN et réduction par $LiAlH_4$.

Dans le cas du difluorogermylène, la réaction de clivage du cycle oxiranne avec formation de bis (fluoroéthoxy) germylène est largement prépondérante (réaction A). En présence d'un excès d'oxiranne, ce nouveau germylène s'insère dans le cycle époxyde avec formation du germaoxétanne correspondant qui se dimérise rapidement (réaction B).

$$F_2Ge + 2\ CH_2-CH_2(O) \xrightarrow{20°C} (FCH_2CH_2O)_2Ge\ (43\%) \xrightarrow{\text{diméthylbutadiène}} (FCH_2CH_2O)_2Ge\ (\text{germacyclopentène})\ (18\%) \quad (A)$$

$$F_2Ge + CH_2-CH_2(O)\ (\text{excès}) \longrightarrow (FCH_2CH_2O)_2Ge(O-CH_2-CH_2) \quad (B)$$

$$\downarrow$$

$$(FCH_2CH_2O)_2Ge(OCH_2CH_2)(CH_2CH_2O)Ge(OCH_2CH_2F)_2\ (57\%)$$

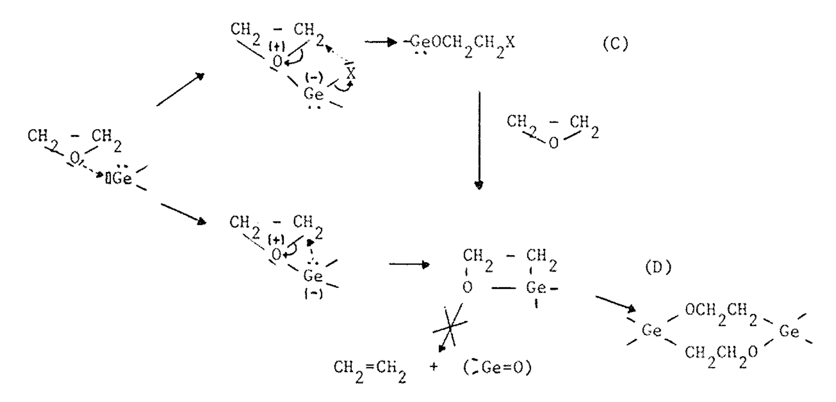
$$\xrightarrow{PhMgBr} Ph_3GeCH_2CH_2OH$$

	É °C/mm Hg	n_D^{20}	Infrarouge (cm^{-1})	RMN ($\delta .10^{-6}$)
$Ph_3GeCH_2CH_2OH$	$150/\ 5.10^{-2}$ F : 84°C			δCH_2=1,76 (t) J CH-CH =7Hz δOCH_2=3,77 (t) (C_6D_6)
$Ph_2ClGeCH_2CH_2OH$	$145/2.10^{-2}$	1,6014	νOH 3370	δCH_2=1,83 (t) J CH-CH =7 Hz δOCH_2=3,78 (t)
$Ph_2HGeCH_2CH_2OH$	$130/2.10^{-2}$	1,5848	νGeH 2060 νOH 3320	δCH_2=1,48 (t.d.) J <u>H</u>-Ge-C<u>H</u> =3 Hz J CH-CH =7Hz δOCH_2=3,63 (t) J CH-CH =7Hz δGeH=5,15 (t) (C_6D_6)
$PhH_2GeCH_2CH_2OH$	$91/6.10^{-2}$ (12)			
Ph_2Ge (OCH$_2$CH$_2$ / CH$_2$CH$_2$O) $GePh_2$	$240/5.10^{-2}$			δCH_2=1,76 (t) J CH-CH =7Hz δOCH_2=4,40 (t) (C_6D_6)
Ph Ge $ClCH_2CH_2O$	140/0,15			$\delta CH_3 = \delta CH_2$=1,80 (s.l.)* $\delta ClCH_2$=4,00 (t) J CH-CH =6 Hz δOCH_2=3,58 (t) (CCl_4)
Ph Ge FCH_2CH_2O	95/0,15			$\delta CH_3 = \delta CH_2$=1,70 (s.l.)* δFCH_2=4,27 (t.d.) J H-C-F =42 Hz J CH-CH =6Hz δOCH_2=3,63 (t.d.) J HC-CF =18 Hz (C_6D_6)
FCH_2CH_2O Ge FCH_2CH_2O	125/0,15	1,4715		$\delta CH_3 = \delta CH_2$=1,60 (s.l.)* δCH_2F=4,36 (t.d.) J H-C-F =39 Hz J CH-CH =6 Hz δOCH_2=3,74 (t.d.) J HC-CF =18 Hz

* s.l. : signal large.

Dans le cas des germylènes halogénés à caractère électrophile, la réaction de clivage du cycle oxiranne procède par mécanisme concerté à 4 centres, impliquant l'attaque nucléophile de l'oxygène sur l'orbitale vacante du germylène suivie de l'attaque de l'halogène sur le méthylène de l'oxiranne (C).

La réaction concurrente d'insertion du germylène dans le cycle oxiranne procède vraisemblablement, après une première étape identique, par attaque nucléophile du germylanion transitoire sur le même méthylène (D).



Il faut noter que les germaoxétannes formés dans les réactions d'insertion, des germylènes étudiés, sur l'oxyde d'éthylène donnent exclusivement la réaction de dimérisation à l'exclusion de toute réaction de β-élimination thermique observée en série alcoylée [(10), (11)].

Les caractéristiques physiques et physicochimiques des produits décrits sont rassemblées dans le tableau ci-contre.

(*) Séance du 19 juin 1978.

(1) J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56, 1973, p. 1.
(2) P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 835.
(3) J. Escudie, C. Couret, P. Rivière et J. Satge, *J. Organometal. Chem.*, 124, 1977, p. C45-C47.
(4) P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 395.
(5) R. M. Pike et A. A. Lavigne, *Rec. Trav. Chim.*, 82, 1963, p. 49.
(6) M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1714.
(7) V. F. Mironov et A. L. Kravchenko, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.*, 1965, p. 1026.
(8) G. Ya Zueva et V. A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorg. Mater.*, 2, 1966, p. 472.
(9) A. A. Lavigne, R. M. Pike, D. Monier et C. T. Tabit, *J. Organometal. Chem.*, 86, 1967, p. 746.
(10) M. Massol, D. Menard, J. Barrau et J. Satgé, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2081.
(11) H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
(12) P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49, 1973, p. 157.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'isopropylidèneacétone.* Note (*) de **Marlyse Kristensen-Reh** et **Paul Cordier,** présentée par M. Henri Normant.

La condensation de l'isopropylidèneacétone avec l'acide phénylpyruvique s'effectue équimoléculairement et conduit à la formation de deux composés acides α-alcool γ-cétoniques dont l'un est de structure cyclohexanique, l'autre de structure linéaire.

The condensation in alkaline medium between mesityloxide and phenylpyruvic acid leads respectively to 1-hydroxy 2-phenyl 3,3-dimethyl 5-keto cyclohexane-carboxylic acid and 2-hydroxy 2-benzyl 4-keto 6-methyl 6-heptenoic acid.

Au cours d'une série de travaux effectués antérieurement ([1]), nous avons montré que l'acide phénylpyruvique se condense dans des conditions stœchiométriques avec des cétones aromatiques α-éthyléniques par addition du type Michaël sur la double liaison de la cétone, cette réaction étant suivie ou non d'une cyclisation selon la structure de la cétone envisagée [([2]), ([3])].

Nous avons également démontré le fait que la présence d'un groupement méthyle sur le carbone non saturé en α du carbonyle de la cétone empêche la fixation de l'acide phénylpyruvique à ce niveau et, dans le cas de la méthyl-3 benzylidèneacétone **1** ([4]), on obtient un α-hydroxy γ-cétoacide **2** provenant d'une réaction d'aldolisation.

$$C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO-CH_3 \xrightarrow{C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H} C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO-CH_2-C(OH)(CO_2H)-CH_2-C_6H_5$$

1 **2**

Ce résultat nous a conduits à envisager l'étude du comportement de l'isopropylidèneacétone **3** vis-à-vis du même acide α-cétonique. La condensation est effectuée en milieu hydroalcoolique alcalin et en quantités stœchiométriques. Après le traitement habituel, nous avons isolé deux composés **4** et **7** avec des rendements respectifs de 35 et de 22 %.

Le premier composé acide **4** se présente sous forme de cristaux blancs, insolubles dans le benzène, F 218°C. La détermination acidimétrique permet de lui attribuer la formule brute $C_{15}H_{18}O_4$ (PM trouvé 262, théorie 262) :

$$(H_3C)_2C=CH-CO-CH_3 \xrightarrow{C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H} \text{cyclohexanone : } C=O,\ (H_3C)_2C,\ CH(C_6H_5),\ C(OH)(CO_2H)$$

3 **4**

L'étude du spectre de RMN (DMSO d_6) montre, outre les 5 H aromatiques ($\delta = 7{,}25.10^{-6}$), deux singulets à $\delta = 0{,}75.10^{-6}$ et $\delta = 1{,}05.10^{-6}$ (6 H, 2 — CH_3), deux multiplets centrés

respectivement à $\delta = 2{,}35.10^{-6}$ et $\delta = 2{,}95.10^{-6}$ $\left(4\,H,\ 2 \rangle CH_2\right)$ et un singulet à $\delta = 3{,}4.10^{-6}$ $\left(1\,H,\ \rangle CH-C_6H_5\right)$: ceci permet de confirmer la structure cyclohexanique du composé **4**. Il faut donc admettre que la réaction de Michaël initiale est suivie d'une réaction de cétolisation, ce qui permet d'obtenir l'acide hydroxy-1 phényl-2 diméthyl-3.3 céto-5 cyclohexane-carboxylique **4**.

L'étude de cet acide **4** a également montré qu'on n'observait aucune réduction de $KMnO_4$ aussi bien en milieu bicarbonaté qu'en milieu alcoolique : il y a donc absence de double liaison dans la molécule. D'autre part l'action de l'hydroxylamine et du semi-carbazide sur cet acide **4** conduit respectivement à une monooxime (F 140°C) et à une monosemicarbazone (F 210°C).

La deshydratation de cet acide **4**, soit à froid par l'acide sulfurique concentré, soit à chaud par un mélange acétochlorhydrique ou par l'hydroxyde de sodium, conduit à l'acide insaturé **5** ou **6** (F 146°C); le poids moléculaire de cet acide est confirmé par acidimétrie et permet de lui attribuer une structure globale $C_{15}H_{16}O_3$ (PM trouvé 244, théorie 244).

O
H_3C H_3C OH CO_2H C_6H_5
4

$-H_2O$

O
H_3C H_3C CO_2H C_6H_5
5

O
H_3C H_3C CO_2H C_6H_5
6

La structure de cet acide éthylénique est confirmée par l'étude du spectre de RMN : ce spectre (DMSO d_6) montre un massif centré à $\delta = 7{,}45.10^{-6}$ (5 H aromatiques), un singulet à $\delta = 6{,}9.10^{-6}$ (1 H vinylique), deux singulets à $\delta = 0{,}8.10^{-6}$ et à $\delta = 1{,}3.10^{-6}$ (6 H, $2-CH_3$, un multiplet centré à $\delta = 2{,}5.10^{-6}$ (2 H, $-CH_2-CO-$) et un singulet à $\delta = 4.10^{-6}$ $\left(1\,H,\ \rangle CH-C_6H_5\right)$. Il faut donc retenir pour ce composé éthylénique la structure correspondant à l'acide phényl-2 diméthyl-3.3 céto-5 cyclohexène-6 carboxylique **5**.

Le deuxième composé acide isolé au cours de cette condensation est soluble dans le benzène, F 132°C, il se présente également sous forme de cristaux blancs, sa formule brute déterminée acidimétriquement correspond également à $C_{15}H_{18}O_4$ (PM trouvé = 262, théorie 262), mais il est totalement différent du composé **4** et pourrait avoir la structure **7** ou **8**.

$(H_3C)_2C=CH-CO-CH_3$ **3 *a*** ⇅ **3 *b*** $H_2C=C(CH_3)-CH_2-CO-CH_3$

$C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H$

$(H_3C)_2C=CH-CO-CH_2-C(OH)(CO_2H)-CH_2-C_6H_5$ **7**

$H_2C=C(CH_3)-CH_2-CO-CH_2-C(OH)(CO_2H)-CH_2-C_6H_5$ **8**

L'étude du spectre de RMN ($CDCl_3$) de cet acide montre un singulet à $\delta = 7{,}30.10^{-6}$ ($-C_6H_5$), un multiplet centré à $\delta = 6{,}8.10^{-6}$ $\left(2\ H,\ H_2C=C\langle\right)$, un singulet à $\delta = 2{,}15.10^{-6}$ ($3\ H,\ H_3C-\overset{|}{C}=$) et un multiplet centré à $3{,}0.10^{-6}$ $\left(6\ H,\ 3\ \rangle CH_2\right)$: ceci nous permet d'attribuer à ce composé une structure linéaire contenant un reste isopropényle correspondant à l'acide hydroxy-2 benzyl-2 céto-4 méthyl-6 heptène-6 oïque **8**. De plus, ce composé acide **8** présente un pouvoir réducteur marqué vis-à-vis de $KMnO_4$, en milieu bicarbonaté ou éthanolique, ce qui laisse prévoir la présence d'une double liaison.

D'autre part, ce composé acide se décompose en milieu alcalin pour régénérer les produits de départ : acide phénylpyruvique et cétone.

Sous l'action de l'hydroxylamine ou du semi-carbazide, cet acide **8** nous permet d'isoler respectivement une monooxime (F 194°C) et une monosemi-carbazone (F 120°C).

Les essais d'oxydation de cet acide **8** en milieu éthanolique ont permis de mettre en évidence un composé β-dicétonique (coloration rouge avec $FeCl_3$).

Il semble donc, dans ce cas, que la condensation de l'acide phénylpyruvique se fasse, non pas avec l'isopropylidèneacétone **3 *a***, mais avec un isomère **3 *b*** de cette cétone dont la double liaison est en position β du carbonyle de la cétone. En effet, certains auteurs [(5), (6)] signalent pour l'oxyde de mésityle l'existence d'un isomère du type **3 *b*** et admettent la possibilité, en milieu alcalin, de migration de la double liaison de l'isopropylidèneacétone par un phénomène de déconjugaison. On peut donc penser que, lors de la condensation de l'oxyde de mésityle avec l'acide α-cétonique, en milieu alcalin, une fraction de l'oxyde de mésityle puisse donner naissance à cette forme isopropène-2 acétone **3 *b***; il s'ensuit que la réaction de Michaël ne peut avoir lieu et on obtient, dans ce cas, uniquement une réaction de cétolisation.

(*) Séance du 26 juin 1978.

(1) P. Cordier et M. Reh, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 414.
(2) M. Kristensen-Reh, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 882.
(3) M. Kristensen-Reh, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1885.
(4) M. Kristensen-Reh et P. Cordier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2150.
(5) J. Wiemann et J. Dupayrat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 209.
(6) J. Doeuvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, p. 1215.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. Sciences Pharmaceutiques, 3, rue de l'Argonne, 67083 Strasbourg Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 et de dithianes-1.4.* Note (*) de **Gérard Giusti** et **Gérard Schembri**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons différentes méthodes de synthèse de dihydro-2.3 dithiins-1.4 et de dérivés fonctionnels de dithianes-1.4. Un mécanisme réactionnel impliquant la formation intermédiaire d'un ion sulfonium est invoqué.

The synthesis of some 1,4-dithiin and 1,4-dithian derivatives are reported. A molecular rearrangement involving a sulfonium intermediate is retained.

INTRODUCTION. — Les acétals α-halogénés sont des composés stables, facilement distillables, pouvant être préparés soit par acétalisation directe du composé carbonylé halogéné correspondant ([1]), soit par bromuration des acétals en milieu éthéré ([2]). Cette dernière méthode est d'ailleurs la meilleure pour la préparation des acétals α, α'-dihalogénés ([3]). Ces composés sont de véritables intermédiaires de synthèse pouvant conduire en particulier à la formation d'éthers d'énol ([4]), d'acétals de cyclopropanones ou de dérivés alléniques ([5]).

Il nous a paru intéressant de comparer la réactivité de ces composés à celle de leurs homologues soufrés. En effet il a été démontré que les orbitales 3 *d* vacantes du soufre confèrent aux composés des propriétés souvent très différentes de celles observées avec leurs homologues oxygénés ([6]). Nous nous sommes donc proposé dans une première étape de préparer des dithioacétals α-halogénés.

```
R1-C-CH-R2  +  HS-CH2-CH2-SH
   || |
   O  Br                          \                      R2
                                   \                     |
   1                                ->                   C
                                                       // \
                                                 R1 - C    S
                                                      |    |
R1 - C - CH - R2  +  HS-CH2-CH2-SH  -->               S    CH2
    / \   |                                            \  /
   O   O  Br                                            CH2
   |   |
   CH2-CH2                                               5

   2                                                     ↑

CH3 - C - CH2CH3 + Br2    --CCl4-->  [ CH3CH2- C - CH2 + CH3- C - CHCH3 ]
     / \                                    / \   |         / \    |
    S   S                                  S   S  Br       S   S   Br
    |   |                                  |   |           |   |
    CH2-CH2                                CH2-CH2         CH2-CH2

    3                                       4 c             4 a
```

Fig. 1

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nous avons pour commencer effectué la bromuration de dithiolannes-1.3, réaction permettant d'éviter la préparation fastidieuse et désagréable de cétones halogénées lacrymogènes. Si la décoloration de la solution s'effectue, traduisant une réaction, il n'a pas été possible d'isoler les produits attendus. Une réaction d'échange à partir du méthyl-2 α bromo-éthyl-2 dioxolanne-1.3 avec l'éthanedithiol-1.2 a également

échoué, ainsi qu'une réaction directe de dithioacétalisation avec une cétone bromée. Par contre nous avons isolé dans tous les cas des composés de formule générale **5** dont les structures ont été déterminées par infrarouge, RMN, spectrométrie de masse et analyses (*fig.* 1), ainsi que des dérivés du dithiane-1.4 différents suivant le mode opératoire utilisé.

INTERPRÉTATION. — Un mécanisme impliquant la formation intermédiaire de dithiolannes-1.3 α-halogénés **4** est envisagé. En effet, lors de la bromuration du méthyl-2 éthyl-2 dithiolanne-1.3 **3** on obtient les deux isomères **5** (*a* $R_1 = R_2 = CH_3$, Rdt = 88 %; *c* $R_1 = H$, $R_2 = C_2H_5$, Rdt = 12 %) dont la présence ne peut s'expliquer que par la formation des deux dithiolannes α-halogénés isomères **4** *c* et **4** *a*. Le dérivé α-halogéné intermédiaire se réarrangerait par expulsion d'un ion bromure pour donner un ion sulfonium cyclique **6** en équilibre avec un de ses isomères de résonance **7** le plus stable (*fig.* 2).

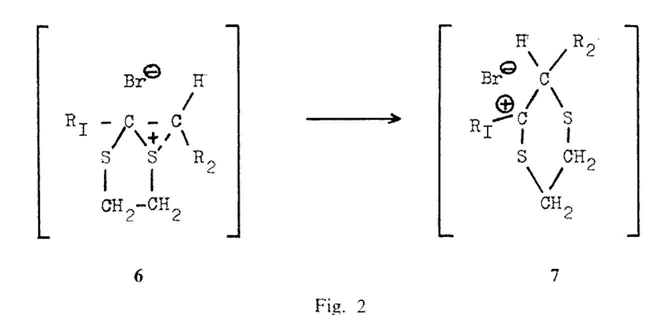


Fig. 2

Ce dernier conduirait soit aux composés **5** après élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, soit aux composés **9** après attaque nucléophile de **10** formé au cours de la réaction.

Ce mécanisme permettrait de rendre compte également des produits obtenus par Schneider, Rothstein, Parham et coll. [[12], [13], [14]] lors de l'action d'un mercaptan sur un acétal ou une cétone halogénés.

PRODUITS OBTENUS. — *a* $R_1 = R_2 = CH_3$; *b* $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$; *c* $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$.

1 *a* $É_{17} = 52°$ [7]; **1** *b* $É_{20} = 40°$ [8]; **1** *c* $É_{15} = 50°$ [8].
2 *a* $É_{17} = 76°$ $n_D^{23} = 1,473\,1$ [9]; **3** *a* $É_{14} = 89°$ $n_D^{20} = 1,542\,5$ [10].
3 *c* $É_3 = 63°$ $n_D^{20} = 1,537\,3$ [11].
5 *a* $É_{0,02} = 45°$ RMN $\underline{CH_3}-C=$ *s* 1,88; $S-\underline{CH_2CH_2}S$ 3,14.

Analyses : $C_6H_{10}S_2$, calculé %, C 49,3; H 6,8; trouvé %, C 49,1; H 6,9.
5 *b* $É_{0,2} = 55°$ RMN $\underline{H}-C=$ *s* 5,75; $S-C\underline{H_2}C\underline{H_2}-S$ *m* 3,15; $C\underline{H_3}-C=$ *s* 1,92.
5 *c* $É_{0,05} = 50$ RMN $\underline{CH_3}CH_2C=$ *t* 1,1; $CH_3\underline{CH_2}C=$ *q* 2,2.
9 *a* et **9** *c* M^+ 310.

Analyses : $C_{12}H_{22}S_4O$, calculé %, C 46,4; H 7,1; trouvé %, C 46,54; H 7,1.

Conclusion. — Cette méthode de synthèse semble intéressante pour la préparation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 et de dérivés fonctionnels du dithiane-1.4.

On peut citer comme méthodes de préparation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 autres que par l'action d'un mercaptan sur une cétone halogénée [([13]), ([15])] l'action de mercaptans

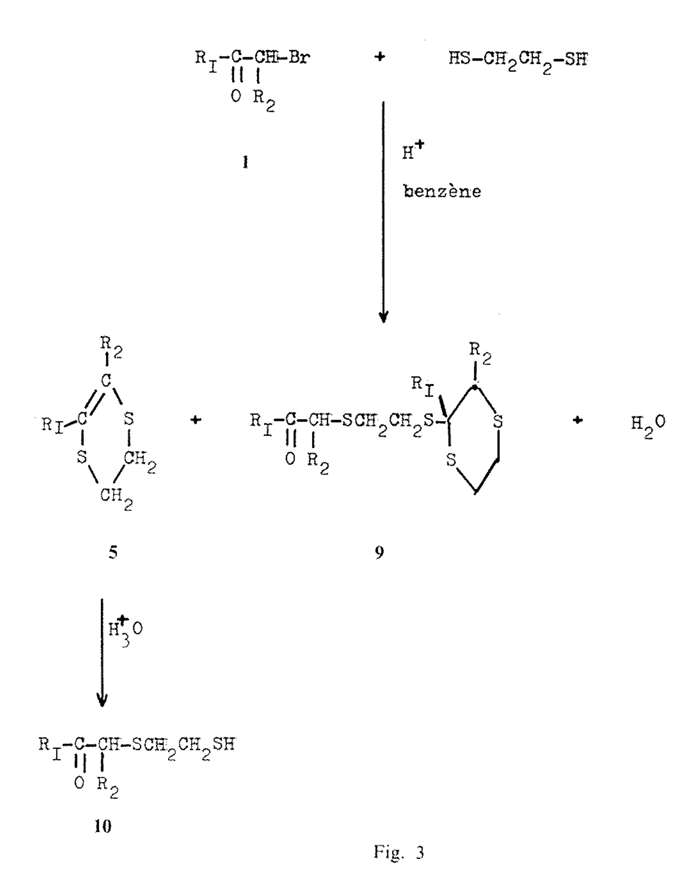


Fig. 3

sur des esters cétoniques chlorés ([16]) et ([17]) ainsi que des réactions de deshydratation à partir d'oxydes de dithiolannes ([18]) et ([19]) ou de dithiolannes comportant une fonction hydroxyle ([20]).

(*) Séance du 3 juillet 1978.

([1]) E. S. Salmi, *Chem. Ber.*, 71, 1938, p. 1803.

([2]) C. Feugeas et G. Giusti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 84.

([3]) G. Giusti et C. Morales, *Synthesis*, 7, 1973, p. 431.

([4]) H. Normant et C. Feugeas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568.

([5]) G. Giusti et C. Morales, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 382.

([6]) S. Oae, W. Tagaki et A. Ohno, *Tetrahedron*, 1964, 20, p. 417.

([7]) C. Rappe et L. Schotte, *Acta Chem. Scand.*, 1962, 16, p. 2060.

([8]) J. R. Catch, D. H. Hey, E. R. Jones et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 275.

(9) G. GIUSTI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 753.
(10) H. FURHER et Hs. H. GUNTHARD, *Helv. Chim. Acta*, 242, 1962, p. 2037.
(11) E. E. REID et A. JELINEK, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 448.
(12) H. J. SCHNEIDER, J. J. BAGNELL et G. C. MURDOCH, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1987.
(13) E. ROTHSTEIN, D. J. STANBANK et H. WYNBERG, *J. Chem. Soc.* (C), 1968, p. 753.
(14) W. E. PARHAM, J. HEBERLING et H. WYNBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1169.
(15) A. D. BREWER et R. A. DAVIS, *Chem. Abst.*, 84, n° 21, 1976, 150640 G.
(16) A. D. BREWER et R. A. DAVIS, *Chem. Abst.*, 88, n° 17, 1977, 121194 S.
(17) V. P. ARYA, S. J. SHENOY et N. G. GOKHALE, *Indian J. Chem.*, 15 B, 1977, p. 67.
(18) C. H. CHEN, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 25.
(19) C. H. CHEN et B. A. DONATELLI, *J. Org. Chem.*, 26, 1976, p. 3053.
(20) S. TAKANO, S. YAMADA, K. TANIGAWA, S. HATAKEYAMA et K. OGASAWARA, *Heterocycles*, 4, (5), 1976, p. 953.

G. G. : *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13397 Marseille Cedex* 4;

G. S. : *Laboratoire de Synthèse organique B, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex* 4.

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 6 février 1978)

Note présentée le 12 décembre 1977, de *Bernard Vidal, Guy Bastaert* et *Jacques Brocard*, Influence des substituants en β sur les spectres ultraviolets de quelques dérivés de la tétraline. Comparaison avec des séries homologues :

Page 165, entre la 37ᵉ et la 38ᵉ ligne ajouter :

série très voisine : celle de l'indane. Dans ces derniers composés la tension est très élevée. Pour

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes par transfert de charge des iodo-1 alcynes-1. Étude par spectrophotométrie infrarouge des complexes avec* $(C_6H_5)_3P = O$, $(C_6H_5)_3P = S$ *et* $(C_6H_5)_3P = Se$ *en solution diluée dans* C_6H_6 *et* CS_2. Note (*) de **Michelle Queignec-Cabanetos, René Queignec** et **Bruno Wojtkowiak,** transmise par M. Georges Champetier.

Les iodo-1 alcynes-1 donnent avec les oxydes, sulfures et séléniures de phosphine des complexes par transfert de charge de stœchiométrie 1 — 1, de stabilité variable. Pour les complexes stables en solution, les constantes d'équilibre ont été déterminées. Les valeurs de K_c dépendent du caractère « dur » des acides iodés. L'acidité des iodo-1 alcynes-1 vis-à-vis de l'oxyde de triphénylphosphine résulte de façon sensiblement équivalente de l'effet inductif et de l'effet mésomère du substituant.

The P — O, P — S, P — Se *stretching frequencies of free phosphine oxide, sulfide and selenide shift to low wavenumbers on coordination with* 1-*iodo alkynes* $X - C \equiv CI$. *Some* 1 — 1 *formation constants have been determined in solution; their magnitude depends on the hardness of Lewis acids involved. The results are discussed in terms of inductive and mesomeric effects of the substituent* X.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les iodo-1 alcynes-1 s'associent au N, N-diéthylacétamide en donnant des complexes par transfert de charge de stœchiométrie 1 — 1. Cette étude a été poursuivie, dans les conditions précédemment décrites, avec les bases de Lewis suivantes : $(C_6H_5)_3P = O$, $(C_6H_5)_3P = S$ et $(C_6H_5)_3P = Se$.

1. COMPLEXES DE $(C_6H_5)_3P = O$. — En solution dans le benzène l'oxyde de triphénylphosphine présente une bande d'absorption infrarouge caractéristique située à 1 204,5 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence ν P — O. En présence d'acides de Lewis iodés, cette bande se dédouble, la nouvelle bande du vibrateur ν P — O associé se situe à quelques cm^{-1} au-dessous de la bande libre. Les valeurs des déplacements $\Delta\nu$ sont rapportées dans le tableau I. Les constantes d'équilibre ont été déterminées par la méthode de Rose et Drago, avec si nécessaire, décomposition préalable des bandes d'absorption. Pour les acides faibles comme $I - C \equiv C - C_3H_7$ et $I - C \equiv C - C_6H_5$ quatre méthodes ([1]) ont été utilisées successivement pour vérifier la validité des résultats obtenus. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I.

Ces résultats sont difficilement comparables à ceux obtenus avec le N, N-diéthylacétamide, les solvants utilisés étant différents. Seul $I - C \equiv C - C \equiv N$ a été étudié en solution benzénique en présence de l'amide et de l'oxyde de phosphine. A 21°C les valeurs des constantes d'équilibre sont respectivement $12,3 \pm 1,1$ et 42 ± 3 l.mole^{-1}; l'oxyde de triphénylphosphine est plus basique que l'amide vis-à-vis des iodo-1 alcynes-1. L'acidité des alcynes iodés $X - C \equiv C - I$ dépend de la nature du substituant X. Nous avons établi une corrélation entre log K_c et les constantes, inductive et de résonance [([4]), ([5])]. Cette relation est calculée par la méthode des moindres carrés sous la forme

$$\log K_c = \log K_c^0 + \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R.$$

En adoptant un taux de confiance de 95 % on a :

$$\log K_c = 0,48 \pm 0,06 + (1,60 \pm 0,30)\, \sigma_I + (2,10 \pm 0,60)\, \sigma_R.$$

Le coefficient de corrélation R est de 0,99; il ne faut pas lui attribuer une importance excessive, la bonne valeur obtenue résultant simplement du petit nombre de substituants testés dans cette relation à deux paramètres.

TABLEAU I

Déplacements de fréquence ν P—O *et constantes de formation de complexes entre* $(C_6H_5)_3P=O$ *et divers acides de Lewis iodés en solution dans le benzène à* 21 ± 1°C

Acide de Lewis	I—C≡C—C≡N	I—C≡C—$C_6H_4NO_2$ dérivé para	I—C≡CSi $(C_2H_5)_3$	IC≡C—C_6H_5
K_c (l.mole⁻¹).......	42 ± 3 (*b*)	~ 7,5 ([a])	2,62 ± 0,2 (*a*)	2,45 ± 0,2 (*a*) (*c*) (*d*) (*e*)
Δν (cm⁻¹)..........	28,5	21	16	18

Acide de Lewis	I—C≡C—C_3H_7	I—C≡N ([b])	I_2 ([c])
K_c (l.mole⁻¹).......	1,55 ± 0,3 (*a*) 1,60 ± 0,2 (*c*) 1,48 ± 0,1 (*e*)	130	11,5 ± 1,5 (*b*)
Δν (cm⁻¹)..........	15	36	46,5

([a]) Valeur imprécise à cause de la faible solubilité du dérivé nitré.
([b]) D'après ([2]).
([c]) $K_c = 22,3$ l.mole⁻¹ à 20°C dans CCl_4 d'après ([3]).

Notre but n'était pas la recherche de la précision de la relation mais l'évaluation de la contribution respective des effets inductif et mésomère; pour cela nous avons utilisé les méthodes proposées par Charton ([5]), Swain ([6]) et Krygowski ([7]) qui fixent le pourcentage de l'effet de résonance par rapport à l'effet inductif. D'après les résultats obtenus on constate que l'acidité de l'iodo acétylénique dépend sensiblement autant de l'effet mésomère que de l'effet inductif du substituant X, le dernier effet étant légèrement prédominant.

Méthode de calcul de	Charton	Swain	Krygowski
Résonance (%)...............	56 ± 7	36 ± 2	34 ± 2

La corrélation permet de calculer la constante d'équilibre qu'aurait le complexe entre $(C_6H_5)_5P=O$ et IC ≡ CH. La valeur trouvée qui est de l'ordre de 3 l.mole⁻¹ est tout à fait acceptable pour un composé difficile à synthétiser puisque le diiodoacétylène a tendance à se former en même temps.

Pour l'oxyde de triphénylphosphine, tout comme pour le N, N-diéthylacétamide, la relation entre K_c et les déplacements de fréquence est linéaire, sauf pour l'iode dont le point représentatif est à l'écart de la droite : $\text{Log } K_c = 0,215\ \Delta\nu - 2,67$.

Le comportement des dérivés iodés vis-à-vis des deux donneurs d'électrons semble identique.

2. COMPLEXES DU $(C_6H_5)_3P=S$. — L'étude a porté sur le vibrateur νP—S à 642 cm⁻¹ en solution dans CS_2, le benzène ayant une faible absorption dans cette zone et CCl_4 interagissant avec les donneurs soufrés ([8]). Les solutions étant peu stables, seuls les complexes de $C_6H_5-C\equiv CI$ et de $C_3H_7C\equiv CI$ ont pu être étudiés avec difficulté car les déplacements de fréquence n'atteignent que 3 à 4 cm⁻¹. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

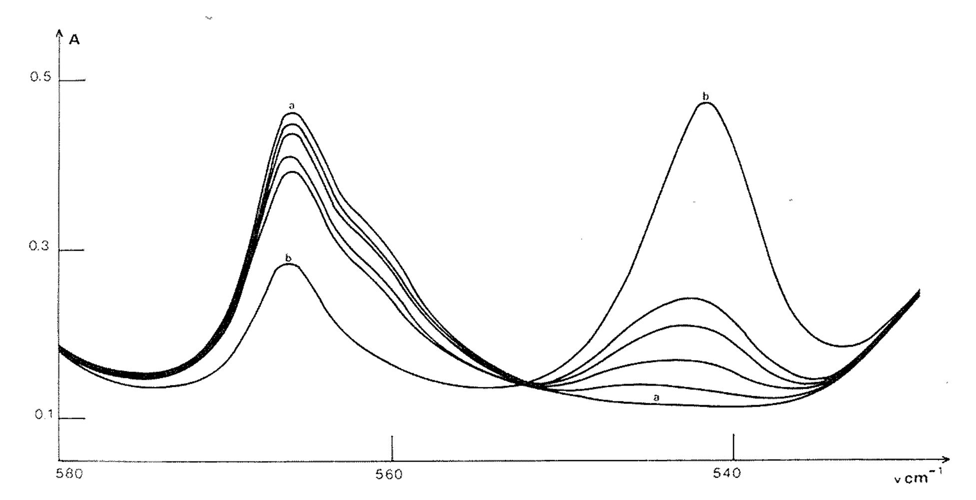
TABLEAU II

Complexes de $(C_6H_5)_3P = S$ ([a])

Acide de Lewis	$C_6H_5-C \equiv CI$	$C_3H_7C \equiv CI$	I_2 ([c])
K_c (l.mole^{-1}).......	0,90 ± 0,20 (*a*) 0,73 ± 0,07 (*c*) à 21°C	0,40 ± 0,15 (*a*) 0,55 ± 0,06 (*c*) à 21°C	160 ± 10 ([b]) dans CCl_4 à 25°C
Δν (cm^{-1})..........	~ 3,5	~ 3	10

(*a*) (*c*) *voir* ([1]).
([a]) ν P–S libre à 642 cm^{-1} dans CS_2.
([b]) D'après ([9]).

En comparant ces résultats à ceux obtenus pour l'oxyde de triphénylphosphine, on constate une diminution importante du caractère acide des dérivés iodés acétyléniques alors que celui de l'iode augmente notablement. On peut les rapprocher de ceux obtenus pour l'iode et le



Évolution du spectre infrarouge du mélange $(C_6H_5)_3P = Se$ (0,009 2 mole^{-1}.l) + $C_6H_5-C \equiv C-I$ (0,82 mole^{-1}.l) dans CS_2 à 22°5, au cours du temps (*a* : *t* = 0; *b* : *t* + 17 h; trajet optique 0,05 cm).

phénol avec les donneurs oxygénés et soufrés ([8]). Ces résultats s'interprètent aisément par la théorie des acides durs et mous ou théorie H.S.A.B. (Hard and Soft Acide-Base) de Pearson ([10]). « Les interactions entre partenaires durs et mous sont plus fortes que celles entre partenaires durs-mous ».

L'iode, acide mou, interagit fortement avec le sulfure de phosphine base plus molle que l'oxyde correspondant. Les iodo-1 alcynes-1, acides moins « mous » que l'iode, interagissent plus facilement avec les oxydes qu'avec les sulfures. Conformément à la théorie de Klopman ([11]), qui utilise les énergies des orbitales frontières dans son approche quantitative de l'interaction acide-base, les iodo-1 alcynes-1 sont des acides moins mous que l'iode; les énergies des orbitales frontières sont toujours plus différenciées, l'absorption électronique des complexes en ultraviolet se situe à des longueurs d'onde inférieures à celle des complexes de l'iode ([12]).

Les faibles déplacements $\Delta\nu$ P–S observés sont dus, comme pour les oxydes de phosphine ou les amides, aux couplages des vibrations ν P–X et ν X–I du système triatomique P–X–I (X = O, S et Se). Pour le sulfure intervient en plus l'interaction P_π (iode) → 3 d_π (soufre) qui augmente l'indice de liaison π de la liaison P–S et atténue l'abaissement de fréquence résultant de l'interaction entre les atomes de soufre et d'iode ([13]).

3. COMPLEXES DE $(C_6H_5)_3P = Se$. – Par introduction progressive d'iodo-1 phénylacétylène (0,2 à 0,8 mole.l^{-1}) dans une solution de séléniure de triphénylphosphine à 10^{-2} mole.l^{-1} dans CS_2 le spectre infrarouge évolue en fonction du temps : dans la zone 530-580 cm^{-1} l'intensité de la bande ν P–Se libre à 566 cm^{-1} s'affaiblit alors qu'apparaît la bande ν P–Se associée à 5 cm^{-1} plus bas. Comme le montre la portion du spectre reproduite ci-dessus, une nouvelle bande située vers 545 cm^{-1} se développe au cours du temps au détriment de la bande du complexe à 561 cm^{-1}.

Le problème est à l'étude, il s'agit vraisemblablement d'un équilibre entre le complexe de transfert de charge et une paire d'ions (outer complex ⇄ inner complex) ([12]). Pour l'iode, la constante d'équilibre du complexe avec le dérivé sélénié, déterminée à 21°C dans CS_2, avoisine 2 500 l.$mole^{-1}$, ce qui confirme la validité de la théorie de Pearson invoquée précédemment.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 133.
(2) R. DAHL, P. KLABOE et T. GRAMSTAD, *Spectrochim. Acta*, 251, 1969, p. 207.
(3) T. GRAMSTAD et S. I. SNAPRUD, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 999.
(4) S. EHRENSON, R. T. C. BROWNLEE et R. W. TAFT, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, 10, Interscience, New York, 1973, p. 1.
(5) M. CHARTON, référence (4), p. 81.
(6) C. G. SWAIN et E. C. LUPTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1968, p. 4328.
(7) T. M. KRYGOWSKI et W. R. FAWCETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2143.
(8) R. S. DRAGO, *J. Chem. Educ.*, 51, 1974, p. 300.
(9) F. LUX, R. PAETZOLD, J. DANIEL et L. SOBCZYK, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 2, 71 (9), 1975, p. 1610.
(10) R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3533.
(11) G. KLOPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1908, p. 223.
(12) C. N. R. RAO, S. N. BHOT et P. C. DURIVED, in *Applied Spectr. Rev.*, 5, Marcel Dekker, New York, 1972, p. 18.
(13) R. A. ZINGARO et R. H. HEDGES, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1132.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire, U.E.R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet*, B.P. n° 1044, 44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse de la silice vitreuse en spectrométrie d'électrons Auger : influence de l'énergie primaire.* Note (*) de **Daniel Léger, Jean-Pierre Lacharme** et **Paul Champion,** présentée par M. Ivan Peychès.

L'analyse de la silice vitreuse en spectrométrie Auger est faite en étudiant la variation de l'énergie et de la hauteur des pics Auger du silicium et de l'oxygène en fonction de l'énergie primaire des électrons incidents. Pour le silicium un premier maximum dans l'amplitude du pic est observé à $E_p \approx 800$ eV. Nous le relions à une augmentation du nombre des électrons secondaires capables d'ioniser Si à l'énergie $E_W \approx 100$ eV, en relation avec la transition Auger considérée. Pour O et Si, on observe simultanément une amplitude maximale à $E_p \approx 2\,000$ eV. Nous l'attribuons à une minimisation des effets de charge à cette énergie, due à un coefficient d'émission secondaire δ voisin de 1, comme l'analyse de l'énergie des pics nous le laisse supposer.

The analysis of silica glass is made in AES by studying the variation of the energy and the peak to peak amplitude of Si *and* O *signal against the energy of primary electrons. For* Si, *a first maximum is encountered at* $E_p \approx 800$ eV *and we show that it corresponds to a maximum of the secondary electrons which can produce the ionisation of* Si *to the binding energy* $E_W \approx 100$ eV, *related to the Auger transition involved. Both for* O *and* Si *a maximum equally arises at* $E_p \approx 2000$ eV. *We assume that it is due to a minimum charge effect occurring when the yield* δ *ranges about* 1, *according to the energy peak analysis.*

INTRODUCTION. — En dehors de formalismes particuliers ([1]) appliqués par exemple au calcul de concentrations en surface, la dépendance des différents paramètres expérimentaux rencontrés en spectrométrie Auger (hauteur de pics, fond continu...), étudiée en fonction de l'énergie primaire E_p des électrons incidents, constitue une étape importante en vue d'une approche quantitative de cette spectrométrie.

Dans cette étude nous avons fait l'analyse systématique d'échantillons de silice vitreuse et nous nous sommes intéressés à définir en fonction de E_p : la variation de la hauteur des pics de O et Si, mesurée selon le mode dérivée : $f(E) = E\,(dN(E)/dE)$, la variation de l'énergie des pics de O et Si ($E_{Si} = 78$ eV et $E_O = 505$ eV à $E_p = 1\,500$ eV), la variation du fond continu déterminé selon la technique LMS ([2]) : $f(E) = EN(E)$.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les mesures ont été faites en incidence normale, à la température ordinaire à l'aide d'un spectromètre Auger à analyseur cylindrique (CMA) Riber. En mode dérivée comme en LMS, pour chaque valeur de E_p comprise entre 200 et 3 000 eV, l'intensité du faisceau primaire I_f est constante et mesurée dans une cage de Faraday. Sa valeur est de 5.10^{-8} et 5.10^{-7} A selon le cas. Le faisceau est défocalisé à la dimension de l'ouverture de la cage de Faraday de diamètre $\Phi \simeq 0,6$ mm. Cela permet d'obtenir une densité de courant à peu près constante ([9]). La pression résiduelle régnant dans l'enceinte est dans tous les cas inférieure à 5.10^{-9} Torr. Le produit (vitesse de balayage × constante de temps) est fixé à 1,5 V. En dérivée, la tension de modulation de l'analyseur est de 4 V et la tension Wehnelt nulle. En LMS la tension Wehnelt et la tension de modulation varient avec E_p ([10]). Le taux de modulation est 100 % dans tous les cas.

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION. — Les courbes donnant la hauteur pic à pic des signaux Auger du Silicium et de l'Oxygène (*fig.* 1) ont été obtenues en mode dérivée sur des surfaces de fracture de cylindres de SiO_2 vitreuse de 3 mm de diamètre, fracturés sous vide à la pression de 2 à 3.10^{-10} Torr. Différents échantillons de même origine ont été utilisés afin d'éviter la pollution par le carbone, pollution rapide même à cette faible pression (90 mn à $P \simeq 3.10^{-10}$ Torr) et qui affecte la hauteur des pics de O et surtout de Si. Ces courbes font

apparaître deux singularités. Pour Si tout d'abord le maximum principal se trouve à $E_p \approx 800$ eV. Or les expressions théoriques de la section efficace d'ionisation [(3) à (6)] :

$$(1) \quad \sigma(E_p) \alpha \frac{\gamma}{E_W^2} \frac{\operatorname{Log} E_p/E_W}{E_p/E_W},$$

où E_W est le niveau de liaison correspondant et γ la probabilité de transition Auger conduisent pour Si ($E_W \simeq 100$ eV) (7) à un maximum à $E_p \simeq 272$ eV. On peut donc penser que le flux primaire n'est pas le seul responsable de l'ionisation du silicium et de l'émission Auger d'une manière générale.

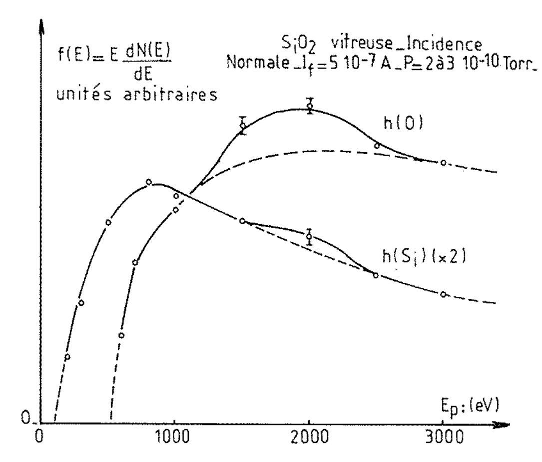


Fig. 1. — Variation de la hauteur pic à pic de O et Si en fonction de E_p.
Balayage : 0,5 V/s, constante de temps : $\tau = 3$ s.

Dans le cas de Si, nous avons essayé d'évaluer la contribution du flux d'électrons secondaires à l'émission Auger. Pour des transitions de faible énergie, les électrons Auger émis près de la surface ($d \leqq 10$ Å pour Si) sont prépondérants. On peut admettre que la répartition énergétique des secondaires au voisinage de la surface est peu différente de celle du fond continu analysé. Pour des énergies E_p allant de 300 à 3 000 eV, nous avons enregistré les courbes EN (E) en mode LMS et nous avons évalué numériquement les intégrales

$$I = \int_{100}^{E_p} N(E)\, dE,$$

qui représentent le nombre de secondaires pouvant provoquer l'ionisation de Si à l'énergie $E_W = 100$ eV. Les résultats (*fig.* 2) font apparaître un premier maximum à $E_p \simeq 800$ eV qui coïncide avec celui observé dans l'amplitude pic à pic (*fig.* 1). Ce résultat confirme l'influence de l'émission secondaire en relation avec l'émission d'électrons Auger.

Dans les courbes reproduites sur la figure 1 la seconde singularité concerne un maximum secondaire pour Si et un maximum proéminant pour O, à $E_p \approx 2000$ eV. Nous attribuons ce phénomène à une augmentation de l'émission secondaire à cette énergie (*fig.* 2) due elle-même à une minimisation des effets de charge qui apparaissent dans les matériaux isolants sous l'effet du bombardement. Si on examine les courbes reproduisant la variation de l'énergie des pics de O et Si en fonction de E_p (*fig.* 3) on constate que dans

une région allant de 1 500 à 2 000 eV pour O et de 1 500 à 2 500 eV pour Si, l'énergie des pics varie peu. Nous supposons que dans ce domaine d'énergie, le coefficient d'émission secondaire δ passe par 1 pour une énergie E_p^0. Pour $E_p < E_p^0$, on a $\delta > 1$; une charge d'espace positive se forme dans le matériau et les énergies des pics sont déplacées vers les basses énergies.

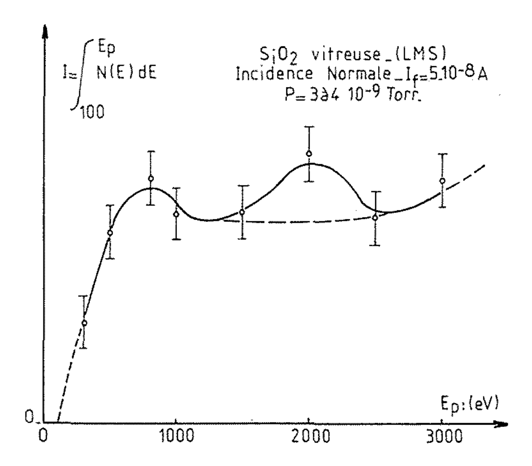


Fig. 2. – Évaluation de la contribution des secondaires. Balayage : 5 V/s, constante de temps : $\tau = 0{,}3$ s.

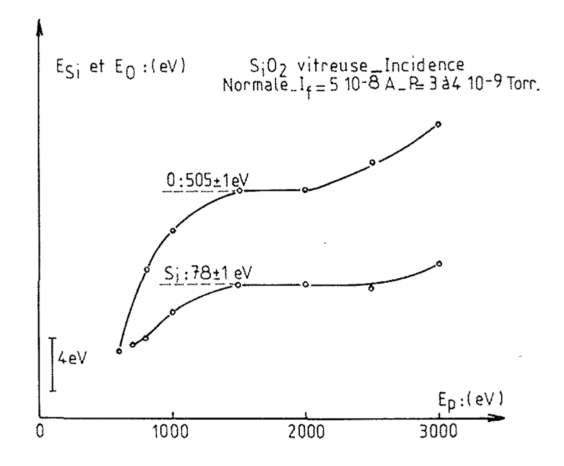


Fig. 3. – Variation de l'énergie des pics Auger de O et Si en fonction de E_p. Balayage : 100 V en 600 s, constante de temps : $\tau = 10$ s.

Pour $E_p > E_p^0$, on a $\delta < 1$, la charge d'espace est négative et le déplacement s'effectue vers les énergies plus grandes. Dans tous les cas un champ électrique dirigé vers la surface apparaît, comme l'ont montré des travaux antérieurs ([8]) sur la migration d'ions K^+ dans des verres silico-potassiques. Nous supposons que ce champ, qui tend à ralentir les électrons s'échappant vers la surface, passe par un minimum quand δ est voisin de 1 ce qui conduit à une augmentation de l'émission secondaire.

CONCLUSION. – La connaissance précise du fond continu nous permettra d'évaluer la contribution des secondaires par le calcul numérique des intégrales

$$I = \int_{E_W}^{E_p} \sigma(E) N(E) dE,$$

où σ (E) est la section efficace définie en (1). Dans le cas des isolants l'analyse des phénomènes de charge peut conduire à quelques renseignements quantitatifs.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) F. PONS, J. LE HERICY et J. P. LANGERON, *Surface Sci*, 69, 1977, p. 565.
(2) C. LE GRESSUS, D. MASSIGNON et R. SOPIZET, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 439.
(3) Cr. WORTHINGTON et Sc. TOMLIN, *Proc. Phys. Soc.*, A 69, 1956, p. 401.
(4) M. GRYSINSKI, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 374.
(5) M. GRYSINSKI, *Phys. Rev.*, 138 A, 1965, p. 305.
(6) L. VRIENS, *Case Studies in Atomic Collision Physics*, 1, 1969, p. 337.
(7) E. BAUER, *Vacuum*, 22, 1972, p. 539.
(8) J.-P. LACHARME, D. LEGER et P. CHAMPION, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 139.
(9) Une analyse fine nécessiterait la prise en compte de la répartition angulaire du faisceau.
(10) Réglage à l'oscilloscope sur une résistance de 10^4 Ω entre la cage de Faraday et la masse.

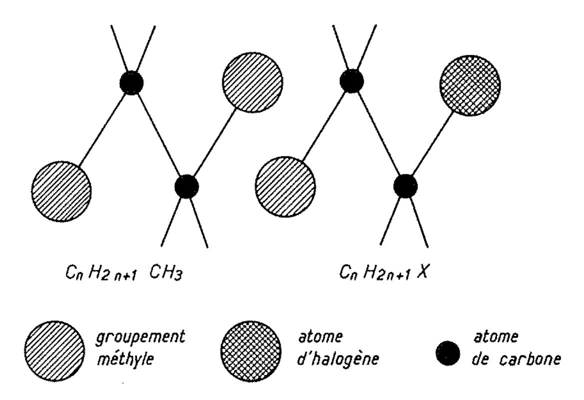
Laboratoire de Matériaux minéraux du Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin*, 75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modification des corrélations d'orientation moléculaires dans les alcanes normaux substitués. Cas des fluoroalcanes.* Note (*) de **Claude Clément** et **Nguyen Thoai,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On montre l'influence de la substitution fluorée dans les alcanes normaux sur les corrélations d'orientation moléculaire. La substitution monofluorée, ainsi que la polysubstitution de bout de chaîne, diminuent fortement les corrélations. Mais lorsqu'on augmente régulièrement le nombre d'atomes de fluor, on tend à retrouver les propriétés de l'alcane normal à même nombre d'atomes de carbone. On compare les résultats des divers halogénures.

Consequences of fluorine substitution in n alkanes are examined. Molecular orientation correlations strongly diminish with substitution at one extremity of the skeleton. When substitution increases, the magnitude of the correlation also increases and becomes quite analogous to that of corresponding n alkanes.

Nous avons mis en évidence l'existence d'interactions orientées à courte distance attribuées aux forces de van der Waals entre molécules, ou corrélations binaires d'orientation moléculaire (C.O.M.) [([1]), ([2]), ([3])]. La diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) s'est avérée une technique efficace dans la résolution de ce type de problème.



Nous avons utilisé la théorie des mélanges de Kielich ([4]) adaptée aux solutions binaires. Le paramètre de corrélation binaire $J^{A}_{2,2}$ caractérise les interactions orientées soluté-soluté; on le définit à l'aide de la relation :

$$J^{A}_{2,2} = \frac{\gamma^{2\oplus}_{2,2} - \gamma^{2\infty}_{2,0}}{\gamma^{2\infty}_{2,0}},$$

$\gamma^{2\oplus}_{2,2}$, l'anisotropie optique du soluté 2 à l'état liquide pur; $\gamma^{2\infty}_{2,0}$, l'anisotropie optique du soluté 2 en solution infiniment diluée dans le solvant quasi isotrope 0.

C'est ainsi que nous avons déterminé les paramètres $J^{A}_{2,2}$ relatifs aux alcanes normaux ([1]). Il nous a paru intéressant de voir quelle est l'action d'une substitution halogénée sur les C.O.M., plus particulièrement la substitution fluorée. En effet, l'un d'entre nous dans le cadre d'une étude générale des interactions entre chaînes a montré que la substitution de certains hydrogènes par le fluor modifie les propriétés d'un savon, accroissant son efficacité dans l'abaissement de la tension interfaciale eau-huile, mais rendant en même temps plus difficile la préparation de micro-émulsions ([5]). Ce changement a pu être attribué à une diminution des interactions entre les chaînes carbonées du savon et les hydrocarbures.

Nous avons donc interprété les valeurs des anisotropies optiques moléculaires d'halogéno-1 alcanes et de polyfluoroalcanes par D.R.D. en tenant compte de l'existence des corrélations d'orientation. Les mesures sont effectuées à 298 K avec la longueur d'onde 5 460 Å (l'intensité dépolarisée diffusée par la référence cyclohexane est égale à $18{,}3 . 10^{-8}$ cm^{-1})([1]).

Les résultats relatifs aux halogéno-1 alcanes figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Anisotropies optiques moléculaires des halogéno-1 alcanes et paramètres de corrélations binaires $J^A_{2,2}$

Composés	$\gamma^{2\oplus}_{2,2}$	$\gamma^{2\infty}_{2,0}$	$J^A_{2,2}$ (%)	$J^A_{2,2}$ A.N. (%)	δ (%)	$J^A_{2,2}$ $C_{n+1}H_{2(n+1)+2}$
Fluoro-1 heptane	6,0	5,9	0	13	–	–
Fluoro-1 décane	8,8	7,5	17	40	58	42
Fluoro-1 dodécane	14,2	12,1	17	48	65	58
Fluoro-1 hexadécane	20,2	16,1	25	91	73	–
Chloro-1 undécane	16,7	13,5	24	42	43	48
Chloro-1 dodécane	19,0	14,5	31	48	35	58
Chloro-1 hexadécane	27,7	18,0	54	91	47	–
Bromo-1 heptane	15,9	13,0	22	13	−41	–
Bromo-1 octane	17,9	14,0	28	21	−25	32
Bromo-1 nonane	19,9	15,4	29	32	9	40
Bromo-1 décane	22,1	16,9	38	40	5	42
Bromo-1 undécane	23,9	17,0	40	42	5	48
Bromo-1 dodécane	26,2	18,3	43	48	10	58
Bromo-1 tridécane	28,4	19,2	48	58	17	64
Bromo-1 tétradécane	31,2	21,2	52	64	19	87
Bromo-1 pentadécane	36,0	21,2	65	87	25	91
Bromo-1 hexadécane	36,4	22,2	64	91	30	

Les anisotropies optiques sont exprimées en $Å^6$. Nous avons fait figurer à titre comparatif les valeurs analogues $J^A_{2,2}$ A.N. des alcanes normaux à même nombre d'atomes de carbone. Les valeurs J^A sont connues à 8 % près. Rappelons que les valeurs positives correspondent à une tendance au parallélisme des chaînes entre elles ([1]) : paratropisme au sens de Prins ([6]).

La comparaison des résultats relatifs aux molécules à même nombre d'atomes de carbone amène les remarques suivantes :

la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor se traduit par une forte diminution des C.O.M. : les valeurs de $J^A_{2,2}$ des fluoro-alcanes sont systématiquement plus faibles que les valeurs correspondantes des alcanes normaux. C'est ce qu'illustrent les valeurs δ (exprimées en pourcentage) qui mesurent les écarts relatifs entre ces valeurs de

$$J^A_{2,2} \quad \delta(\%) = 100 \times \frac{J^A_{2,2}\,\text{A.N.} - J^A_{2,2}}{J^A_{2,2}\,\text{A.N.}};$$

— la remarque précédente s'applique encore aux dérivés chlorés, les écarts δ entre les valeurs de J^A étant en moyenne légèrement inférieurs aux précédents;

— le cas du brome est apparemment moins simple. D'une part les deux premiers termes de la série étudiée, bromo-1 heptane et bromo-1 octane, ne vérifient pas les remarques précédentes. D'autre part, si un écart significatif existe, il n'apparaît qu'à partir du bromo-1 dodécane, donc pour des chaînes suffisamment longues.

A nombre d'atomes de carbone donné, la substitution par un atome de fluor conduit donc à la diminution la plus importante des C.O.M. Cette substitution se révèle donc être un agent très efficace de diminution des interactions orientées intermoléculaires et ce, d'autant plus que la chaîne carbonée est longue.

Compte tenu de cet ensemble de remarques, il nous paraît plus logique de comparer les résultats non pas pour un même nombre d'atomes de carbone dans chaque molécule, mais d'effectuer la comparaison entre un halogéno-1 alcane donné et l'alcane normal qui possède un atome de carbone de plus (*fig.*).

Plus l'halogène est encombrant et plus cette comparaison semble raisonnable, si l'on tient compte des rayons d'encombrement de van der Waals de ces groupements ou atomes. Ces rayons sont respectivement égaux à 1,80, 1,95 et 2,0 Å dans l'ordre chlore, brome, groupement méthyle et de 1,35 et 1,20 Å dans l'ordre fluor, hydrogène.

On voit alors (colonne 6 du tableau I) qu'à encombrement de van der Waals quasi égal, c'est essentiellement à partir des chaînes suffisamment longues que l'halogène défavorise les C.O.M. (par exemple, bromo-1 undécane $J^A_{2,2}=40\%$, *n*-dodécane $J^A_{2,2}=48\%$, bromo-1 tétradécane $J^A_{2,2}=52\%$, *n*-pentadécane $J^A_{2,2}=87\%$.

Il nous semble donc qu'il y a 2 effets contraires dans l'établissement de ces C.O.M. : un effet « négatif » de l'halogène diminuant les C.O.M. dans l'ordre $F > Cl > Br$ (longues chaînes seulement), un effet « positif » de la chaîne carbonée, les C.O.M. croissant avec le nombre n_c d'atomes de carbone.

Dans le tableau II, nous avons rassemblé les valeurs relatives à des dérivés substitués polyfluorés :

Tableau II

Anisotropies optiques moléculaires et paramètres de corrélations binaires d'orientation de polyfluoroalcanes

Composés	n_c	n_F	$\gamma^{2\oplus}_{2,2}$	$\gamma^{2\infty}_{2,0}$	$J^A_{2,2}$ (%)	$J^A_{2,2}$ A.N. (tableau I)
$CF_3(CH_2)_8CH_3$	10	3	12,0	10,4	18 (17)	40
$CF_3(CH_2)_{10}CH_3$	12	3	14,0	12,5	12 (17)	48
$CF_3(CH_2)_{14}CH_3$	16	3	19,2	17,1	12 (25)	91
$CF_3(CH_2)_8CF_3$	10	6	20,2	17,4	16	40
$CF_3(CH_2)_{10}CF_3$	12	6	16,9	13,5	26	48
$CF_3CF_2(CH_2)_9CH_3$	12	5	16,4	13,1	26	48
$CF_3CF_2CF_2(CH_2)_8CH_3$	12	6	19,4	14,6	33	48
$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2)_7CH_3$	12	9	20,3	14,4	41	48
$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2(CH_2)_5CH_3$	12	13	28,9	19,2	50	48
$CF_3CF_2(CH_2)_8CF_2CF_3$	12	10	22,1	15,2	46	48
$CF_3CF_2CF_2(CH_2)_6CF_2CF_2CF_3$	12	14	27,8	19,0	51	48

L'ensemble de ces résultats permet les remarques suivantes :

— les valeurs $J^A_{2,2}$ sont toutes positives, les molécules ont tendance à se relier parallèlement les unes aux autres;

— comme dans le cas de la monosubstitution, la polysubstitution d'un atome de carbone en bout de chaîne induit une forte diminution des C.O.M. La comparaison aux précédents résultats (colonne 5, chiffres entre parenthèses) montre qu'une grande partie de la diminution est déjà obtenue lors de la monosubstitution (au moins 50 %);

— les conclusions sont analogues lors de la polysubstitution de chacun des 2 atomes de carbone de bout de chaîne.

La trisubstitution défavorise nettement l'existence des C.O.M., mais au fur et à mesure que l'on augmente le nombre n_F d'atomes de fluor l'effet diminue fortement. A partir de la substitution par 13 atomes de fluor le paramètre de corrélation est redevenu quasi égal à celui du dodécane normal :

— la polysubstitution du dodécane à partir des 2 extrémités de la chaîne donne un paramètre de corrélation quasi égal à celui du dodécane normal dès que le nombre d'atomes de fluor est suffisant (10 atomes). C'est en gros ce que l'on trouve avec les polyfluorés à une seule extrémité de chaîne. Il ne semble donc pas *a priori* que la position du fluor intervienne ici. 2 effets peuvent expliquer les résultats du tableau II :

— un effet « négatif » fort provenant de la substitution en bout de chaîne que l'on peut qualifier d'hétérogénéïté et défavorisant les C.O.M.;

— un effet « positif » faible fonction du nombre d'atomes de fluor et indépendant de leurs positions (évaluable sur des chaînes entièrement fluorées) et que l'on peut qualifier d'effet d'homogénéïté des atomes de fluor.

Cet ensemble de résultats montre bien le double comportement de la substitution fluorée. Si le nombre d'atomes de fluor reste faible, la substitution défavorise nettement les C.O.M. et ce, dès la première substitution. Si le nombre d'atomes de fluor est important, il n'y a pas d'effet de diminution des C.O.M. qui restent curieusement du même ordre de grandeur que celles de l'alcane normal correspondant, à même nombre d'atomes de carbone.

(*) Séance du 25 septembre 1978.

(1) P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 10, 1972, p. 1453; C. Such, C. Clément et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 228.

(2) C. Clément, *J. Chim. Phys.*, accepté avril 1978.

(3) C. Clément et J. C. Goulin, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 597.

(4) S. Kielich, J. R. Lalanne et F. B. Martin, *J. Phys. Colloque*, C1, 33, 1972, p. 191; S. Wozniak et S. Kielich, *J. Phys.*, 36, 1975, p. 1305.

(5) N. Thoai, *J. Colloid Interface Sc.*, 62, 1977, p. 222.

(6) A. J. Prins et W. Prins, *Physica*, 23, 1957, p. 253.

Centre de Recherche Paul-Pascal, 33405 *Talence;*
C.N.R.S., C.E.R.C.O.A., 94320 *Thiais.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Protonation des complexes de Meisenheimer dérivés des méthoxy-7 nitro-4 benzofurazanne et benzofuroxanne dans le méthanol.* Note (*) de **Guy Ah-Kow**, présentée par M. Marc Julia.

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs à la formation et à la décomposition des complexes de Meisenheimer dérivés des méthoxy-7 nitro-4 benzofurazanne et benzofuroxanne dans des solutions méthanoliques ont été déterminés. Pour des valeurs de $p\,S^+ < 4$, la protonation des produits d'addition donne naissance à de nouvelles espèces qui ont été caractérisées par leurs spectres d'absorption ultraviolet-visible. Les différents sites de protonation ont été envisagés.

Kinetic and thermodynamic data for the formation and decomposition in methanolic solutions of Meisenheimer complexes derived from 7-methoxy 4-nitro benzofurazan and benzofuroxan are reported. For $p\,S^+$ values < 4, new species resulting from adduct protonation are characterized. Possible structures are proposed.

Les nitrobenzofurazannes et nitrobenzofuroxannes réagissent rapidement avec les nucléophiles [(1), (2)] pour former des complexes de Meisenheimer très stables. C'est ainsi que l'interaction des ions CH_3O^- avec le méthoxy-7 nitro-4 benzofurazanne **1** ($\lambda_{max} = 372{,}5$ nm, $\varepsilon = 10\,000$ $M^{-1}.cm^{-1}$) donne naissance au complexe **2** ($\lambda_{max} = 337$ nm, $\varepsilon = 16\,000$ $M^{-1}.cm^{-1}$) dont la stabilité est comparable à celle du complexe gem-diméthoxylé dérivé du trinitro-2.4.6 anisole (3). Si la formation des complexes de ce type a été largement étudiée, leur décomposition en milieu acide a reçu, en revanche, moins d'attention. Les résultats que nous rapportons ci-dessous sont relatifs au complexe **2** et au complexe analogue **4** (4) ($\lambda_{max} = 347{,}5$ nm, $\varepsilon = 19\,000$ $M^{-1}.cm^{-1}$) dérivé du méthoxy-7 nitro-4 benzofuroxanne **3** ($\lambda_{max} = 427{,}5$ nm, $\varepsilon = 10\,000$ $M^{-1}.cm^{-1}$). Ils montrent notamment que la décomposition de ces produits d'addition est fortement catalysée par les ions H^+ entre $p\,S^+$ 5 et 8 ($p\,S^+ = -\log a_{H^+}$ dans la solution considérée), mais que cette catalyse disparaît aux $p\,S^+ < 4$ par suite de la protonation de **2** et **4**.

Nous avons étudié spectrophotométriquement dans le méthanol les cinétiques de formation et de décomposition de **2** et de **4** à 390 et à 427,5 nm respectivement pour des $p\,S^+$ allant de 2,25 à 14,68 en utilisant soit des solutions diluées d'acide benzènesulfonique ou de

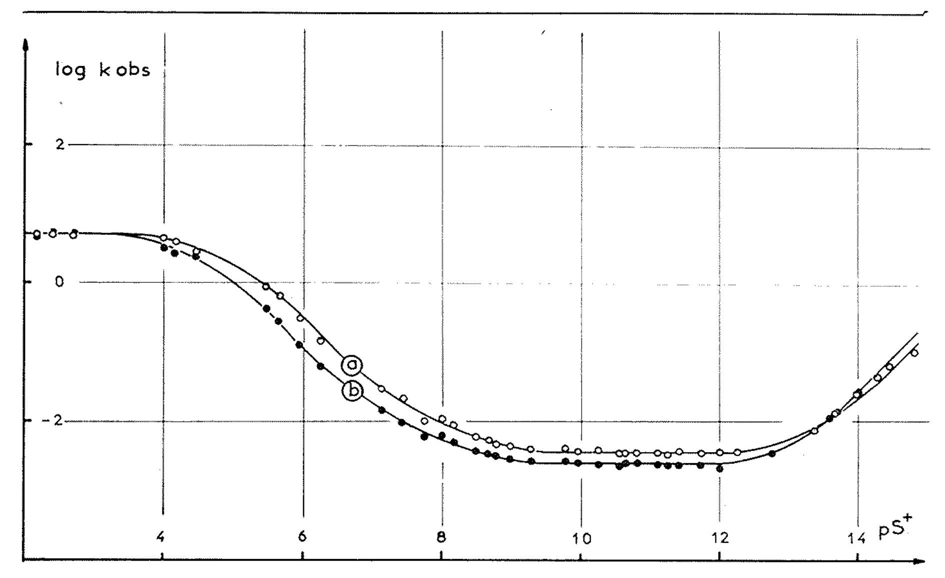
NO2 N O N OCH3 — **1**

NO2 N O N CH3O OCH3 — **2**

NO2 N O N O OCH3 — **3**

NO2 N O N O CH3O OCH3 — **4**

méthoxyde de potassium, soit des solutions tamponnées (5). La force ionique du milieu a été maintenue constante et égale à 10^{-2} M par addition de bromure de potassium. Compte tenu de la faible concentration de substrat nécessaire aux mesures spectrophotométriques (3.10^{-5} M), toutes les cinétiques sont effectuées dans des conditions de pseudo premier ordre. Les variations de la constante de vitesse apparente k_{obs} relative à l'apparition ou à la disparition des produits d'addition **2** et **4** en fonction du $p\,S^+$ sont représentées sur le diagramme bilogarithmique de la figure par les profils vitesse-$p\,S^+$ *a* et *b* respectivement. Pour quelques solutions tamponnées, une faible catalyse des réactions est observée et les valeurs de k_{obs} ont été obtenues après extrapolation à concentration de tampon nulle.



Pour des valeurs de $p\,S^+ > 4$, les courbes *a* et *b* peuvent être exploitées ([5]) en notant que la constante de vitesse expérimentale k_{obs} est la somme des constantes de vitesse du pseudo premier ordre k_f et k_d relatives à la formation et à la décomposition de **2** ou de **4** respectivement. k_d et k_f peuvent être calculées pour chaque valeur de $p\,S^+$ à l'aide des équations (1) et (2),

(1) $$k_d = \frac{k_{obs}}{1+(10^{-pS^+_{1/2}}/10^{-pS^+})},$$

(2) $$k_f = \frac{k_{obs}}{1+(10^{-pS^+}/10^{-pS^+_{1/2}})},$$

où le $p\,S^+_{1/2}$ représente le cologarithme de l'activité du proton solvaté dans la solution correspondant à la demi-formation de **2** ou de **4**. Ces valeurs sont déterminées à 20°C en suivant les variations de la densité optique mesurée à l'équilibre en fonction du $p\,S^+$ à $\lambda = 390$ nm pour **2** et à $\lambda = 427{,}5$ nm pour **4**; elles sont respectivement égales à 13,36 et 12,93. Dans le domaine de $p\,S^+$ examiné ($4 < p\,S^+ < 14$), les résultats sont en accord avec le schéma suivant où les molécules de méthanol entrent en compétition avec les ions CH_3O^- pour former **2** et **4** à partir de **1** et **3** et où les produits d'addition peuvent se décomposer soit directement, soit par action des ions H^+ :

(3) $$\begin{cases} \mathbf{1}(\mathbf{3}) + CH_3OH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{2}(\mathbf{4}) + H^+ \\ \mathbf{1}(\mathbf{3}) + CH_3O^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathbf{2}(\mathbf{4}) \end{cases}$$

Les équations donnant k_f et k_d sont alors :

(4) $$k_f = k_1 + k_2[CH_3O^-] = k_1 + \frac{k_2 K_s}{a_{H^+}\cdot\gamma_\pm}$$

$$\begin{cases} K_s = 10^{-16{,}86} \text{ à } 20°C, \quad \gamma_\pm = 0{,}66 \text{ à } 20°C, \quad \mu = 10^{-2}\,M, \\ K_s = \text{produit ionique du méthanol}, \\ \gamma_\pm = \text{coefficient d'activité moyen}, \end{cases}$$

(5) $$k_d = k_{-1}[H^+] + k_{-2} = \frac{k_{-1}\,a_{H^+}}{\gamma_\pm} + k_{-2}.$$

Les différentes constantes de vitesse dans le milieu de force ionique 10^{-2} M peuvent être facilement déterminées à partir des parties linéaires des profils-vitesse-$p\,S^+$ de k_f et k_d (non montrés) [(1), (5)].

	k_1 (s^{-1})	k_{-1} ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_2 ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{-2} (s^{-1})
2	$1{,}26.10^{-8}$	$1{,}76.10^5$	7,58	$3{,}55.10^{-3}$
4	$1{,}45.10^{-8}$	$7{,}94.10^4$	12,02	$2{,}29.10^{-3}$

Au-dessus de $p\,S^+ = 13{,}6$, k_{obs} s'identifie à la formation de **2** et de **4** par action des ions CH_3O^-. Le plateau observé entre $p\,S^+$ 9 et 12 correspond à la décomposition thermique des produits d'addition tandis que pour des $p\,S^+$ compris entre 5 et 8, la décomposition est catalysée par les ions H^+.

Pour des valeurs de $p\,S^+ < 4$, les vitesses expérimentales observées ne dépendent plus du $p\,S^+$ et le palier obtenu met en évidence un changement dans le mécanisme de décomposition des complexes. Dans cette zone de $p\,S^+$, les cinétiques de décomposition des produits d'addition suivies par flux stoppé révèlent l'existence d'une première étape instantanée. Cette première étape correspond à un équilibre rapide entre les complexes **2** et **4** et deux nouvelles espèces que nous avons caractérisées par leurs spectres d'absorption ultraviolet-visible ($\lambda_{max} = 287$ et 282 nm respectivement).

Ces espèces (notées **2 H**$^+$ et **4 H**$^+$) résultent vraisemblablement de la protonation des produits d'addition et la décomposition correspond alors au schéma :

(6) $$\mathbf{2}H^+(\mathbf{4}H^+) \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \mathbf{2}(\mathbf{4}) + H^+ \overset{k_{-1}}{\rightarrow} \mathbf{1}(\mathbf{3}),$$

et k_d s'écrit :

(7) $$k_a = \frac{k_{-1}\,K_a}{K_a/[H^+] + \gamma_\pm}.$$

Le plateau observé permet alors de déterminer les pK_a des espèces **2 H**$^+$ et **4 H**$^+$ qui sont respectivement égaux à 4,8 et 4,4 ($\mu = 10^{-2}$ M).

En ce qui concerne la structure des espèces protonées, elles peuvent résulter soit d'une O-protonation pour donner les acides nitroniques **5** *a* et **5** *b*, soit d'une N-protonation pour donner **6** *a* et **6** *b* :

NO₂H / N / O / X / CH₃O OCH₃

5a X = N
5b X = N→O

NO₂ H / N / O / X / CH₃O OCH₃

6 a X = N
6 b X = N→O

En fonction des résultats obtenus en série benzénique, où la formation d'acides nitroniques a déjà été rapportée [(6), (7)] et du très faible caractère basique de l'azote-3 des benzofuroxannes et benzofurazannes non substitués (8), la O-protonation des produits d'addition semble

l'hypothèse la plus raisonnable. Des travaux sont toutefois en cours au laboratoire pour préciser ce dernier point.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

(1) F. TERRIER, F. MILLOT et W. P. NORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 5883.
(2) G. AH-KOW et F. TERRIER, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p.
(3) L. DI NUNNO, S. FLORIO et P. E. TODESCO, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1975, p. 1469.
(4) E. BUNCEL, N. CHUAQUI-OFFERMANNS et A. R. NORRIS, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1977, p. 415.
(5) F. TERRIER, F. MILLOT et J. MOREL, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 3892.
(6) C. MOBERG et O. WENNERSTROM, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 2341-2355.
(7) E. BUNCEL et W. EGGIMANN, *Can. J. Chem.*, 54, 1976, p. 2436.
(8) A. C. GRIPPER GRAY, *Ph. D. Thesis*, University of East Anglia, 1966.

Physicochimie des Solutions, L.A. C.N.R.S. n° 161,
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE QUANTIQUE. — *Étude quantique de la liaison de chimisorption : Détermination de l'élargissement du niveau de valence d'un atome alcalin adsorbé.* Note (*) de **Michel Rémy**, présentée par M. Francis Perrin.

La liaison de chimisorption est représentée par la transition d'un électron de la couche de valence de l'atome adsorbé à la bande de conduction du métal. La probabilité de transition et l'élargissement du niveau d'énergie atomique qui en résultent sont calculés pour les atomes alcalins près d'une surface de rhénium.

The chemisorption bond is carried out by the transition of an electron from the adatom to the metal. The transition probability and the related broadening of the atomic energy level is calculated for alkali atoms near a rhenium surface.

La liaison de chimisorption, dans le cas des atomes alcalins, peut être représentée par la transition résonnante d'un électron, de la couche de valence de l'atome à la bande de conduction du métal. Cette interaction se traduit pour l'atome par un déplacement ΔE et un élargissement Γ du niveau d'énergie de sa couche de valence [(1), (2), (3)]. Nous obtenons ainsi pour l'atome adsorbé un niveau atomique élargi qui s'étend généralement de part et d'autre du niveau de Fermi du métal substrat et qui est partiellement occupé [(4), (5), (6)]. Dans un article précédent (7), nous avons présenté un modèle simple permettant de déterminer ΔE, nous le réutiliserons pour la détermination de Γ en fonction de la distance de séparation atome-métal s. Les résultats seront donnés pour tous les alcalins à proximité d'une surface de rhénium.

Description de la transition. — L'électron qui effectue la transition subit deux potentiels d'interaction, l'un de la part du métal, c'est le potentiel image $V_{im}(x)$ [(1), (2), (7)], l'autre est le potentiel atomique, lequel se trouve complètement écranté lorsque l'électron se trouve dans le métal. L'hamiltonien de l'électron de liaison s'écrit donc :

$$H_e = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_{im}(x) - (q^2/4\pi\varepsilon_0 r)\,.\,\theta(x),$$

où $\theta(x)$ est l'échelon de Heaviside. L'axe Ox est perpendiculaire à la surface métallique et son origine est prise à la surface.

L'un ou l'autre des deux potentiels figurant dans H_e peut être traité comme une perturbation. Dans un premier cas : $H_e = H_l + H_{p-a}$; où $H_{p-a} = -(q^2/4\pi\varepsilon_0 r)\theta(x)$ et H_l est l'hamiltonien d'un électron semi-libre, auquel correspond un état propre non perturbé de fonction d'onde ψ_l. Dans l'autre cas : $H_e = H_a + H_{p-m}$; où $H_{p-m} = V_{im}(x)$ et H_a est l'hamiltonien d'un électron atomique, ce qui correspond au second état propre non perturbé de fonction d'onde ψ_a. La transition étudiée s'effectue donc entre deux états propres correspondant à deux hamiltoniens différents. La probabilité de transition s'obtient par la règle de Fermi où la matrice de transition s'écrit, en se limitant à l'approximation d'ordre zéro pour les fonctions d'onde (8) :

$$(1)\quad T_{i \to f} = \langle \psi_a | [H_{p-a}; \pi_l] | \psi_l \rangle = \langle \psi_a | (1-\pi_l) H_{p-a} | \psi_l \rangle,$$

si l'état initial est l'état propre de H_l et l'état final celui de H_a, dans le cas contraire

$$(2)\quad T_{i \to f} = \langle \psi_l | [H_{p-m}, \pi_a] | \psi_a \rangle = \langle \psi_l | (1-\pi_a) H_{p-m} | \psi_a \rangle.$$

π_l et π_a sont respectivement les projecteurs sur $|\psi_l\rangle$ et $|\psi_a\rangle$.

CHOIX DES FONCTIONS D'ONDE. — Les fonctions ψ_a sont les fonctions d'onde d'un électron de valence d'un atome alcalin; nous les écrivons :

$$\psi_{2s}=K[r\exp(-\mu r)-\beta\exp(-\mu dr)],$$

pour le lithium et

$$\psi_{ns}=K[\alpha r^2\exp(-\mu r)-\beta r\exp(-\mu er)-\gamma\exp(-\mu dr)]$$

pour les autres alcalins.

Les valeurs des paramètres sont indiquées dans le tableau [(7), (9), (10)].

TABLEAU

Valeurs des paramètres utilisés dans les fonctions d'onde atomiques

Paramètres.....	μ	d	e	α	β	γ
Atomes	($Å^{-1}$)	Sans dimension			(Å)	($Å^2$)
Lithium..........	1,237	3,43	–	–	1,537	–
Sodium...........	6,378	4,281	0,167 3	1	0,026 2	0,057
Potassium........	4,69	2,1	0,217	1,51	0,055	0,218
Rubidium.........	4,61	2,07	0,204	1,503	0,045	0,333
Césium...........	3,703	2,12	0,235	1,51	0,070	0,582

Les fonctions ψ_l sont les fonctions propres de H_l, nous utilisons une expression approchée (2) :

$$\psi_l=(1/k_v L^{3/2})\exp i(k_2 y+k_3 z).2k'_1\exp(ik_1 x),$$

où L est la dimension de la cellule élémentaire dans le métal, le nombre d'onde de l'électron semi-libre est appelé k lorsque l'origine des énergies correspond à un électron libre au repos et est appelé k' lorsque l'origine des énergies est prise au fond de la bande de conduction. Les indices 1, 2 et 3 indiquent les projections sur Ox, Oy et Oz respectivement et k_v est défini par : $\hbar^2 k_v^2/2m=\Phi+E_F$, où Φ est le travail de sortie du métal et E_F son énergie de Fermi.

CALCUL DE L'ÉLARGISSEMENT Γ. — Cette quantité est liée à l'élément de matrice de transition $T_{i\to f}$ et à la probabilité de transition $w_{i\to f}$ au moyen de la relation suivante :

$$\Gamma=\hbar w_{i\to f}=2\pi\sum_{\text{deg}}\rho(E)|T_{i\to f}|^2.$$

La densité des états en fonction de l'énergie, dans le métal, s'écrit :

$$\rho(E)=(k'^2\sin\theta)/(2\pi/L)^3.(m/\hbar^2 k').d\theta.d\varphi.$$

La somme s'effectue sur l'ensemble des dégénérescences : pour l'état atomique il s'agit d'une dégénérescence de spin, d'ordre 2 pour les alcalins; pour le métal, il faut sommer sur toutes les directions du vecteur **k**′ dirigées vers l'extérieur du métal ($k'_1>0$). Notant θ l'angle (**k**′, Ox), il vient :

$$\Gamma=(mL^3k'/2\pi^2\hbar^2)\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi/2}|T_{i\to f}|^2\sin\theta\,d\theta.$$

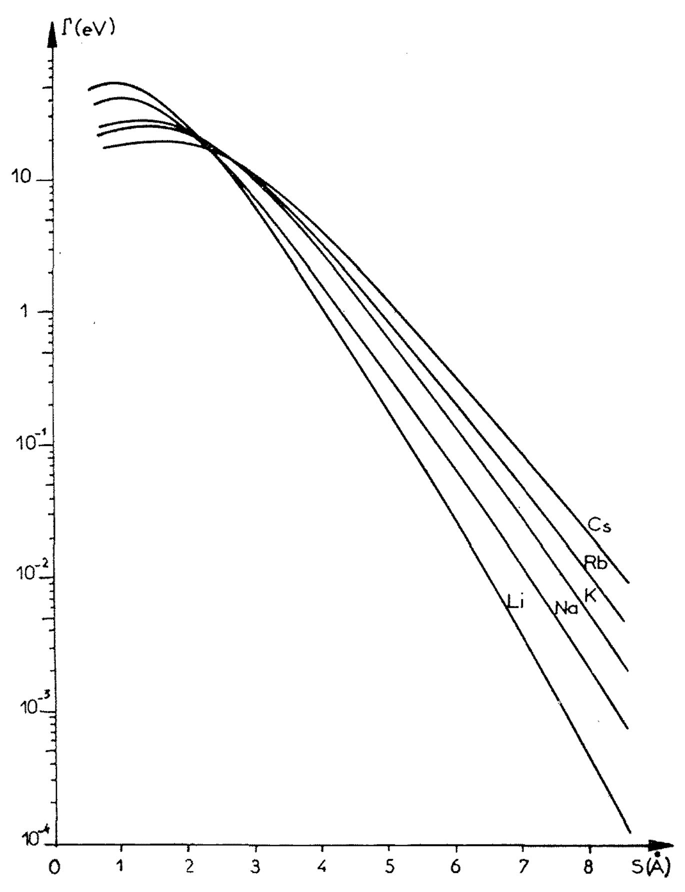
Nous pouvons calculer $T_{i \to f}$ à partir des expressions (1) ou (2). De (1) nous obtenons en développant

$$T_{i \to f} = \langle \psi_a | H_{p-a} | \psi_l \rangle - \langle \psi_a | \psi_l \rangle \langle \psi_l | H_{p-a} | \psi_l \rangle,$$

or H_{p-a} est très petit sauf pour $x \simeq s$; d'autre part ψ_l décroît exponentiellement quand x croît. Si s est plus grand que le diamètre moyen de l'atome, il en résulte que H_{p-a} et ψ_l ne sont jamais simultanément non infiniment petits, par conséquent :

(1′) $T_{i \to f} \simeq \langle \psi_a | H_{p-a} | \psi_l \rangle$.

L'expression (2) ne donnant pas lieu à des simplifications particulières, nous choisirons la formule (1′) pour le calcul de Γ.



Variation de l'élargissement du niveau d'énergie de la couche de valence d'un atome alcalin près d'une surface de rhénium en fonction de la distance de séparation atome-métal.

Le calcul de $T_{i \to f}$ peut s'effectuer analytiquement en remplaçant les fonctions de la forme $r^n e^{-ar}$ par des transformées de Fourier [(2), (10)]. Nous calculons ensuite Γ par intégration numérique sur θ. Les variations de l'élargissement en fonction de la distance de séparation atome-métal sont représentées sur la figure pour tous les atomes alcalins face à une surface de rhénium.

CONCLUSION. — Nous constatons que Γ devient très grand si la distance de séparation diminue. Ceci signifie que le niveau atomique disparaît lorsque l'atome est très près de la surface et qu'il n'est plus possible de distinguer un état atomique et un état métallique pour l'électron de liaison. Lorsque la distance de séparation augmente on observe que Γ diminue très rapidement, ceci est important pour l'étude de l'ionisation de surface, en vue de la détermination de la distance à laquelle l'échange de charge entre l'atome et la surface cesse. D'autre part la connaissance de ΔE et Γ est indispensable pour déterminer la distribution en énergie du niveau atomique de l'atome adsorbé qui s'exprime sous forme d'une distribution de Lorentz centrée sur $E_i - \Delta E$ et de largeur Γ.

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) J. W. GADZUK, *Surf. Sc.*, 6, 1967, p. 133 et 159.
(2) M. REMY, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 2487.
(3) J. W. GADZUK, J. K. HARTMAN et T. N. RODHIN, *Phys. Rev. B*, 4, 1971, p. 241.
(4) J. R. SCHRIEFFER, *J. Vac. Sc. Techn.*, 9, 1972, p. 561.
(5) T. B. GRIMLEY, *J. Vac. Sc. Techn.*, 8, 1971, p. 31.
(6) B. RASSER, *Thèse*, Nancy, 1976.
(7) M. RÉMY et B. RASSER, *Comptes rendus*, 286, série B, 1978, p. 147.
(8) M. RÉMY, *Comptes rendus*, 286, série A, 1978, p. 127.
(9) M. RÉMY, *Phys. Letters A*, 44, 1973, p. 203.
(10) M. RÉMY, *Thèse*, Nancy, 1974.

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés, Université de Nancy-I,
Case officielle 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Système* $SrS-SnS_2$. *Étude cristallographique des phases intermédiaires. Diagramme de phase.* Note (*) de **Micheline Guittard, Catherine Lavenant** et **Marcel Palazzi,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Deux phases sont identifiées : Sr_2SnS_4 orthorhombique, de groupe spatial P n a 2_1 ou P n a m, $Sr_3Sn_2S_7$ orthorhombique, isotype de $Eu_3Sn_2S_7$. Dans le diagramme, ces deux phases présentent des décompositions péritectiques respectivement à 990 et 810°C. L'eutectique est à 745°C.

Two phases are observed: Sr_2SnS_4 *orthorhombic, space group* P n a 2_1 *or* P n a m *and* $Sr_3Sn_2S_7$ *orthorhombic, isostructural with* $Eu_3Sn_2S_7$. *In the diagram, the two phases have peritectic decompositions, respectively at* 990 *and* 810°C. *The eutectic is at* 745°C.

Nous n'avons rencontré que peu d'informations concernant les espèces présentes dans le système $SrS-SnS_2$. Deux composés ont été signalés : Sr_2SnS_4 et $SrSnS_3$. Au sujet de Sr_2SnS_4, il est seulement indiqué par Susa et Steinfink ([1]), que son diagramme de poudre est semblable à celui de la forme de basse température de Ba_2SnS_4, forme dont les auteurs décrivent la structure, voisine de celle du type K_2SO_4. Le composé $SrSnS_3$ ne semble obtenu que dans des conditions spéciales, sous haute pression et haute température : 20 kbar et entre 500 et 800°C; il est orthorhombique de type $(NH_4)CdCl_3$ ([2]).

Par ailleurs, nous disposons depuis peu de la description de la structure cristalline de la phase $Eu_3Sn_2S_7$ ([3]). Ayant souvent observé des isotypies entre les dérivés de l'europium divalent et ceux du strontium, nous pouvions prévoir l'existence d'une phase homologue avec le strontium.

Dans ces conditions, nous avons été conduits à reprendre l'étude complète du système $SrS-SnS_2$.

PRÉPARATIONS. — Les diverses compositions du système seront définies par le rapport ρ du nombre de moles de SnS_2 au nombre total de moles de SnS_2 et de SrS. Les préparations sont faites par union des sulfures constituants.

Le sulfure SrS est obtenu par action de sulfure d'hydrogène sur le carbonate de strontium à 1 200°C. C'est une poudre blanche, de type NaCl avec $a = 6,02$ Å, dont le point de fusion est supérieur à 1 800°C et échappe à nos moyens de mesure.

Le sulfure SnS_2 est obtenu par union des éléments à 800°C en ampoule scellée sous vide. Cette température n'est atteinte que progressivement; de même le refroidissement est réalisé très lentement. On obtient une poudre orange, hexagonale de type CdI_2, avec $a = 3,64$ Å et $c = 5,86$ Å. Son point de fusion, congruent, est de 870°C. Toutefois sa tension de dissociation au voisinage de la fusion est importante, et un refroidissement rapide conduit à un mélange de Sn_2S_3 et de SnS_2.

Les mélanges homogénéisés de SrS et de SnS_2 sont chauffés dans des ampoules de silice, scellées sous vide de telle façon qu'il n'y ait qu'un faible espace mort au-dessus de l'échantillon, afin de limiter la dissociation du sulfure d'étain. On opère à 1 000°C pour des compositions comprises entre SrS et environ $\rho = 0,40$ et à 800°C pour les compositions plus riches en sulfure d'étain. Chaque fois, le refroidissement est réalisé lentement.

Dans quelques cas, les échantillons ont été recuits à des températures échelonnées de 100 en 100°C entre 400 et 700°C, et trempés, dans le but de préciser le domaine de stabilité des phases.

IDENTIFICATION CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES INTERMÉDIAIRES. — L'examen par diffraction de rayons X de tous les échantillons obtenus conduit à l'identification de deux phases.

La première, pure au voisinage de la composition $\rho = 0,33$, correspond à la formule Sr_2SnS_4. Elle est présente quelles que soient les températures de trempe jusqu'à 990°C.

La seconde, pure au voisinage de la composition $\rho = 0,40$, correspond à la formule $Sr_3Sn_2S_7$. Elle est observée dans tous les échantillons trempés depuis des températures inférieures à 810°C.

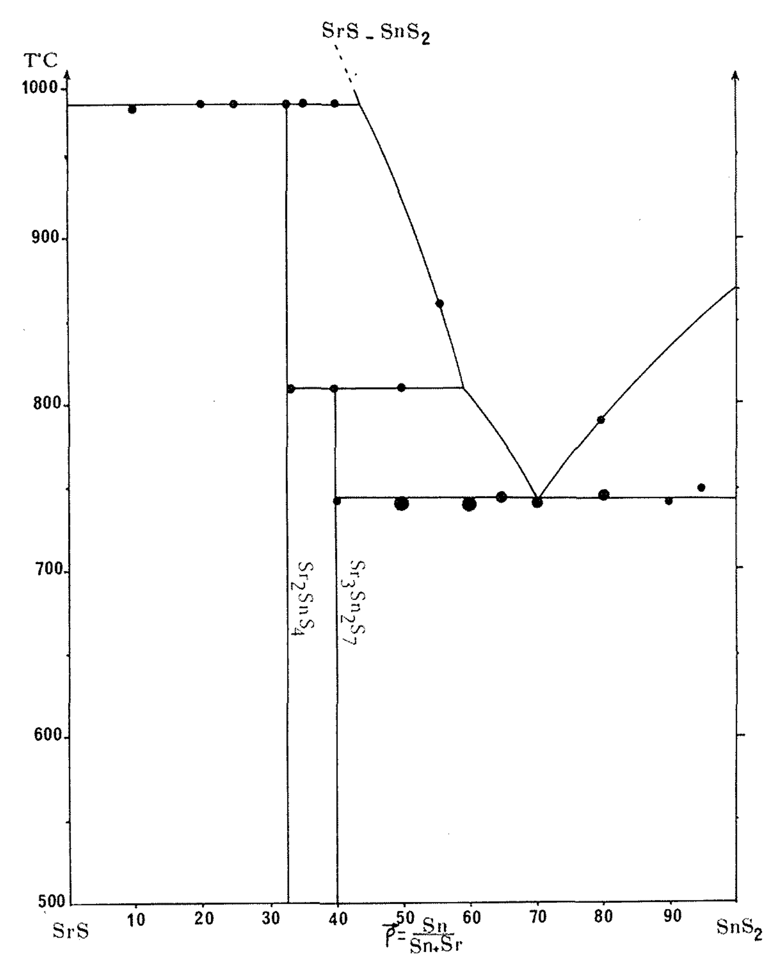


Diagramme de phase du système $SrS-SnS_2$.

Nous n'avons pas observé, sur ces échantillons, de phase correspondant à la formule $SrSnS_3$. Des essais en chambre de diffraction de rayons X Guinier-Lenné, réalisés sur des échantillons de composition $\rho = 0,50$, entre la température ambiante et 800°C, ne montrent que la présence de $Sr_3Sn_2S_7$ et de petites quantités de SnS_2. La phase $SrSnS_3$ de Yamaoka et Okai semble bien n'être stable que sous pression élevée.

L'étude cristallographique des deux phases identifiées a été menée en parallèle avec celle des deux phases homologues formées par l'europium divalent, qui leur sont isotypes.

Des monocristaux de Sr_2SnS_4 ont été isolés des préparations. Ce sont des aiguilles orange. Examinés en chambre de Weissenberg, ils conduisent à un réseau orthorhombique avec

$$a=15,9\text{ Å},\quad b=8,30\text{ Å},\quad c=11,62\text{ Å}.$$

Les réflexions observées répondent aux conditions

$$0\,k\,l\ :\ k+l=2\,n,$$
$$h\,0\,l\ :\ h=2\,n,$$
$$h\,0\,0\ :\ h=2\,n;\quad 0\,k\,0\ :\ k=2\,n;\quad 0\,0\,l\ :\ l=2\,n.$$

Deux groupes spatiaux sont possibles : $P\,n\,a\,2_1$ et $P\,n\,a\,m$. Avec 8 masses formulaires par maille, la masse volumique est de $3,66\text{ g.cm}^{-3}$. Il est à souligner que les paramètres ci-dessus ne correspondent pas à ceux du type Ba_2SnS_4, bien que les diagrammes de poudre des deux composés aient quelques ressemblances.

Il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de $Sr_3Sn_2S_7$. Ses paramètres réticulaires ont été déterminés à partir des diffractogrammes de poudre, par référence à $Eu_3Sn_2S_7$

$$a=11,44\text{ Å},\quad b=12,42\text{ Å},\quad c=3,93\text{ Å}.$$

Avec deux masses formulaires par maille, la masse volumique calculée est de $4,31\text{ g.cm}^{-3}$.

Établissement du diagramme de phase. — Les échantillons ont été étudiés à l'aide d'un microanalyseur différentiel type Mazières. Seuls les pics correspondants aux invariants sont observés; en particulier, les traversées des liquides sont difficilement visibles, en raison sans doute des phénomènes de dissociation que subissent le sulfure stannique et ses dérivés au voisinage de la fusion. Les quatre invariants sont observés à

990°C entre $\rho=0,90$ et $0,40$,

810°C entre $\rho=0,34$ et $0,50$,

745°C entre $\rho=0,40$ et $0,95$,

700°C entre $\rho=0,70$ et $0,95$.

Par des trempes effectuées de part et d'autre de ces températures, nous avons vérifié que 990°C correspond à la décomposition péritectique de Sr_2SnS_4, et 810°C à la décomposition péritectique de $Sr_3Sn_2S_7$. Les pics situés à 745°C passent par un maximum d'intensité pour $\rho=0,70$ et sont caractéristiques de l'eutectique du système.

Les pics — tous faibles — situés à 700°C ont une origine moins évidente. Aucune autre phase n'a été observée par trempe depuis diverses températures, et également en chambre de diffraction de rayons X chauffante jusqu'à 700°C, dans cette région de compositions. En raison des phénomènes de dissociation qui se produisent pour les teneurs élevées en sulfure d'étain, nous attribuons ces pics à l'eutectique situé sur le binaire Sn-S voisin, entre les combinaisons SnS et SnS_2. Karakhaneva et coll. ([4]) situent en effet l'eutectique à 705°C pour la composition $\rho=0,54$ ($\rho=S/Sn+S$).

En conclusion. — Le système SrS-SnS_2 se révèle être très comparable au système équivalent formé par le sulfure d'europium divalent tant sur le plan des diagrammes de phase que sur celui des types cristallins. Il se distingue au contraire de ceux formés par les autres

alcalinoterreux. Par exemple, avec CaS, on ne connaît que Ca_2SnS_4 d'un type structural différent. Avec BaS, quatre espèces ont été identifiées : Ba_2SnS_4, dimorphe, $Ba_3Sn_2S_7$ — l'un et l'autre de structures différentes de celles des dérivés du strontium — $BaSnS_3$ et $Ba_2Sn_3S_8$ ([5]).

Dans cette chimie structurale des dérivés de l'étain IV, où les conditions d'existence des types structuraux paraissent extrêmement étroites, et qui présente de ce fait une grande richesse de types structuraux, l'analogie des dérivés de l'europium divalent et du strontium illustre bien les comportements cristallochimiques sensiblement identiques de ces deux éléments.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

([1]) K. Susa et H. Steinfink, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 75-82.
([2]) S. Yamaoka et B. Okai, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 789-794.
([3]) S. Jaulmes et M. Julien-Pouzol, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 3898-3901.
([4]) M. I. Karakhanova et coll., *Izvest. Akad. SSSR. Neorg. Material.*, 2, (26), 1966, p. 991.
([5]) J. C. Jumas, E. Philippot, M. Ribes et M. Maurin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1811.

Laboratoire de Chimie minérale structurale, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06.

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Étude de la basicité d'α-amino β-nitrostilbènes.* Note (*) de **Irénée Alladé, Paul Rumpf** et **Claude Viel,** présentée par M. Gaston Charlot.

Détermination des basicités d'α-amino β-nitrostilbènes par voie spectrophotométrique. Discussion des valeurs trouvées et comparaison avec celle de l'*ortho*-nitraniline.

The basicity of α-amino β-nitrostilbenes has been determined by spectrophotometry. The values obtained are discussed and compared with that of ortho-*nitraniline.*

Nous avons montré [(1)-(3)] que le (Z) α, β-dinitrostilbène **1** est obtenu sélectivement, et avec d'excellents rendements, par nitration de l'acide (E) stilbène α-carboxylique ou de l'(E) α-nitrostilbène par le peroxyde d'azote.

Ce stilbène α, β-dinitré additionne aisément les nucléophiles [(1)-(3)], et parmi ceux-ci, l'ammoniac et les amines primaires et secondaires, pour conduire aux (Z) α-amino β-nitrostilbènes correspondants, **2**, après élimination spontanée d'une molécule d'acide nitreux.

NO_2 NO_2 $\xrightarrow[-HNO_2]{HN<^{R^1}_{R}}$ NO_2 $N<^{R^1}_{R}$

1 **2**

Les résultats conjugués de la spectrométrie électronique, infrarouge et de ^1H RMN nous ont permis de préciser certaines caractéristiques structurales des stilbènes nitroaminés **2** et de déterminer leur configuration [(3)-(6)].

Dans le cadre de l'étude structurale de ces dérivés, nous avons par ailleurs déterminé la basicité d'un nombre restreint mais représentatif de structures de type **2**. Nous avons comparé les valeurs obtenues à celle de l'*ortho*-nitraniline avec laquelle les α-amino β-nitrostilbènes présentent une analogie structurale par leur motif nitroènaminique.

Les résultats font l'objet de la présente Note.

Par suite de la faible basicité prévue pour les α-amino β-nitrostilbènes et de leur très faible solubilité en milieu aqueux, on ne pouvait envisager un titrage potentiométrique direct. Pour déterminer les pK, nous avons utilisé une méthode spectrophotométrique et mesuré, dans des solutions de pH connus, les modifications de l'intensité du maximum d'absorption caractéristique de ces ènamines, vers 360-420 nm.

Dans notre cas, en cherchant à utiliser la méthode de Gillois et Rumpf (7), nous n'avons rencontré que des insuccès qui résultent vraisemblablement de la très faible basicité de nos composés et de leur manque de solubilité dans l'alcool très dilué, surtout en présence de tampons renfermant des sels. Nous avons alors fait appel à la technique préconisée par Bascombe et Bell (8) pour la détermination de la basicité de l'*ortho*-nitraniline. Ces auteurs opèrent également par spectrophotométrie, mais utilisent des solutions d'acide sulfurique d'acidités connues, définies par la fonction H_0 de Hammett.

Pour notre part, nous avons préparé une solution saturée de nitroènamine dans l'éthanol à 50 % ([12]). Après filtration, la solution obtenue a été diluée au 1/20 ou au 1/25, soit avec de l'eau pour la base pure, soit avec de l'acide sulfurique N pour la base partiellement salifiée. La dilution au 1/20 ou au 1/25 a été choisie de telle sorte que la solution fournisse une densité optique située dans les limites correctes de mesure et nous avons constaté que, dans aucun des cas étudiés, elle n'entraînait une précipitation partielle du produit. Dans ces conditions, nous avons obtenu des résultats cohérents (tableau).

Pour la détermination des pK, nous avons examiné la diminution d'intensité de la bande d'absorption, située vers 360-420 nm, qui caractérise la nitroènamine non salifiée. L'intensité de cette bande diminue progressivement lorsque la salification devient plus importante, pour disparaître en milieu acide concentré lorsque la nitroènamine est totalement protonée.

TABLEAU

*Basicité de l'*ortho-*nitraniline, de l'*ortho-*nitrodiphénylamine et de quelques α-amino β-nitrostilbènes* **2** ([13])

Structures	F_K (°C)	λ_{max} (nm)	pK_a à 25°
o-$NO_2-C_6H_4-NH_2$...........	72	410	− 0,35; ([8]) : − 0,29
o-$NO_2-C_6H_4-NH-C_6H_5$......	76	441	− 0,29

2, (Z) $C_6H_5-C-NO_2$ ‖ $C_6H_5-C-N(R^1)(R)$

R	R^1	F_K (°C)	λ_{max} (nm)	pK_a à 25°
H................	H	158	362	− 0,63
H................	CH_3	216	366	− 0,29
H................	C_2H_5	155	367	− 0,29
H................	$CH_2-C_6H_5$	180	370	− 0,32
H................	$(CH_2)_2-C_6H_5$	160	369	− 0,28
H................	C_6H_5	188	386	− 0,39
H................	$C_6H_4-CH_3$-p	138	390	− 0,40
H................	$C_6H_4-OCH_3$-p	186	393	− 0,39
H................	C_6H_4-Cl-p	162	388	− 0,36
C_2H_5.............	C_2H_5	129	418	− 0,26
CH_3.............	C_6H_5	138	420	− 0,35

Dans ces conditions, pour un pH donné, il est possible de déterminer la concentration de base présente à l'état libre et d'en déduire la constante de dissociation électrolytique K_H de l'ion ammonium correspondant :

$$pK_H = pH - \log \frac{(\text{base libre})}{(\text{ion ammonium})}.$$

Nous avons appliqué la relation

$$pK_H = pH - \log \frac{E - E_0}{E_m - E},$$

pour laquelle E_m représente la densité optique de la base libre enregistrée à la longueur d'onde du maximum d'absorption; E_0 la densité optique relevée à la même longueur d'onde pour l'espèce totalement protonée; E la densité optique enregistrée à la même longueur d'onde pour la base partiellement protonée.

Les conclusions suivantes ressortent de l'examen comparatif des pK des différents α-amino β-nitrostilbènes étudiés et choisis pour l'intérêt des variations apportées à leurs molécules. Ces valeurs ont été comparées à celle de la basicité de l'*ortho*-nitraniline que nous avons déterminée dans les mêmes conditions et qui sert de référence. Pour l'*ortho*-nitraniline, la petite différence avec les résultats de Bascombe et Bell ([8]), de l'ordre de 0,06 unité, est vraisemblablement due à la présence d'une faible quantité d'éthanol dans la solution sulfurique comme dans la solution mère (détermination de E_m).

La valeur trouvée pour l'α-amino β-nitrostilbène est nettement inférieure à celles de l'*ortho*-nitraniline et des dérivés nitroaminés stilbéniques secondaires et tertiaires. On pouvait effectivement prévoir une basicité de l'amino nitrostilbène plus faible que celle de l'*ortho*-nitraniline. En effet, dans le dérivé stilbénique, le doublet de l'azote est susceptible d'être délocalisé, non seulement vers le NO_2, mais encore vers le noyau aromatique qui est géminé avec ce groupement; dans ce dérivé, le carbone aminé est également porteur d'un noyau aromatique attracteur par effet inductif; enfin, la délocalisation du doublet de l'azote vers le groupe NO_2 n'exige pas une rupture d'aromaticité comme dans le cas de l'*ortho*-nitraniline, mais seulement le découplage d'une double liaison, ce qui favorise une conjugaison affaiblissant la basicité.

D'autre part, il ressort des résultats obtenus que les basicités des dérivés aminés secondaires et tertiaires sont comprises dans des limites encore plus étroites qu'on pouvait les prévoir pour des substituants aliphatiques non ramifiés; seuls, les signes des petites différences observées concordent avec ceux qui sont indiqués dans la littérature pour les dérivés N-méthylés ou N-éthylés de l'aniline ([9]).

En revanche, nous avons constaté avec étonnement que les effets d'un phényle sont à peine sensibles, qu'il soit ou non substitué en *para* par un groupement polaire électrodonneur ou électroattracteur, alors qu'ils atteignent souvent plusieurs unités de pK (aniline : pK = 4,6; diphénylamine : environ 0,8; *p*-nitrodiphénylamine : $\leqq -2{,}4$) ([9]).

On sait que la diminution de basicité qui accompagne généralement la fixation d'un noyau aromatique sur l'atome d'azote d'une fonction amine est la somme de deux effets :

1° l'effet de conjugaison résultant de possibilités supplémentaires de délocalisation du doublet de l'azote;

2° l'effet électroattracteur des carbones aromatiques à travers l'espace ou à travers les simples liaisons de covalence.

Ils interviennent chacun pour 50 % environ dans la différence de basicité entre l'aniline et les amines primaires aliphatiques [([10]), ([11])].

La construction de la molécule à l'aide de modèles compacts montre que, même si les deux noyaux stilbéniques sont sensiblement perpendiculaires au plan de la double liaison éthylénique, un phényle fixé sur l'azote ne peut être coplanaire avec les autres atomes fixés sur l'azote (hydrogène, etc.), ce qui rend compte de l'inhibition de l'effet de conjugaison.

Mais il faut expliquer aussi l'absence imprévue d'une manifestation de l'effet électroattracteur du phényle : nous suggérons, sous toutes réserves, qu'elle pourrait être due à une sorte de saturation par le champ du groupe NO_2 qui attire et retient, lui aussi, le doublet électronique susceptible de fixer un ion H^+ sur l'azote.

Dans ces conditions, on devait s'attendre à ce que, par un effet analogue, la basicité de l'*ortho*-nitrodiphénylamine soit sensiblement égale à celle de l'*ortho*-nitraniline. N'ayant trouvé dans la littérature aucune indication sur la basicité de l'*ortho*-nitrodiphénylamine, nous l'avons déterminée dans les mêmes conditions que celles des produits précédents.

Nous avons trouvé la valeur — 0,29, presque identique à celle qui correspond à l'*ortho*-nitraniline (— 0,35), résultat effectivement conforme à notre explication. Dans ce cas également, il y a disparition, non seulement de la conjugaison, mais aussi de l'effet électro-attracteur du second phényle.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

(1) J. C. DORÉ et C. VIEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1675.
(2) J. C. DORÉ et C. VIEL, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 673.
(3) J. C. DORÉ, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 22 avril 1974.
(4) R. COLAU, J. C. DORÉ et C. VIEL, *Actes du 99e Congrès National des Sociétés Savantes*, Sciences, 1975, fasc. IV, p. 61.
(5) I. ALLADÉ, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 28 septembre 1978.
(6) J. C. DORÉ, I. ALLADÉ, R. COLAU et C. VIEL (à paraître).
(7) M. GILLOIS et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 112.
(8) K. N. BASCOMBE et R. P. BELL, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1096.
(9) D. D. PERRIN, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, Londres, 1965.
(10) G. VEXLEARSCHI et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 939.
(11) G. GIRAULT-VEXLEARSCHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 589.

(12) Concentration d'alcool minimale nécessaire pour provoquer rapidement une dissolution suffisante du dérivé nitré aminé.

(13) Les dérivés nitrés aminés ont été recristallisés dans le méthanol. Les points de fusion reportés sont des points de fusion instantanée pris sur banc Kofler préalablement étalonné.

Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,
C.N.R.S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation des halogénures d'aryle par les germyllithiums.*
Note (*) de **Jean-Paul Quintard, Sabine Hauvette-Frey, Michel Pereyre, Claude Couret** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Marc Julia.

La métallation des iodo et bromotoluènes par les germyllithiums a lieu selon un processus régiospécifique alors que les chloro et fluorotoluènes conduisent à des produits de ciné substitution. Ceux-ci sont liés à l'intervention d'un mécanisme arynique alors que la substitution régiospécifique s'effectue par un processus radicalaire ou par un échange halogène-métal.

Metallation of iodo and bromotoluenes by germyllithiums occurs in a completely regiospecific way, whereas chloro and fluorotoluene give cine substitution products. These are due to an arynic process whereas regiospecific substitution proceeds by a radical mechanism or a halogen-metal exchange.

Le mécanisme de métallation des dérivés halogénés par les germyllithiums n'a fait l'objet que d'un nombre restreint d'études.

En série alkylée ou cycloalkylée, les résultats stéréochimiques enregistrés à l'aide de composés optiquement actifs contenant un atome de germanium chiral ([1]) ou à l'aide de bromocyclohexanes de configurations fixées ([2]) montrent clairement l'intervention de deux mécanismes. Le premier, qui entraîne une rétention au niveau du germanium et une inversion au niveau du carbone, semble être une substitution nucléophile de type S_N2. Le second, qui conduit à des résultats stéréochimiques inverses, pourrait être dû à un échange halogène-métal par transfert cyclique à quatre centres, suivi d'un couplage avec rétention au niveau du carbone et inversion au niveau du germanium.

Pour notre part, nous avons examiné la métallation des halogénures d'aryle par comparaison avec la série organostannique où cette réaction donne lieu à trois types de processus : échange halogène-métal ([3]), mécanisme arynique [([4])-([5])] et substitution radicalaire ([5]). Afin d'examiner l'éventuelle participation de ces différents mécanismes nous avons étudié la métallation des halogénotoluènes par le triéthyl- et le triphénylgermyllithium. Les résultats enregistrés sont rassemblés dans le tableau. Les rendements qui y sont mentionnés sont calculés à partir du réactif mis en jeu dans la synthèse du germyllithium. Ils sont généralement faibles, ces réactions conduisant à d'importantes quantités de digermanes (principalement pour les essais effectués en série triphénylée).

Les bromo et iodotoluènes étudiés conduisent régiospécifiquement aux dérivés germaniés quelles que soient les conditions opératoires, par exemple :

$$-C_6H_4-X + R_3GeLi \xrightarrow[\text{ou HMPT}]{\text{THF}} -C_6H_4-GeR_3 + LiX$$

avec X = Br ou I et R = Et ou Ph.

Par contre, lorsqu'on opère sur les chlorotoluènes, on observe une ciné substitution de type arynique que l'on peut schématiser selon :

$$-C_6H_4-Cl \xrightarrow[-(BH \text{ ou } R_3GeH)]{B^- \text{ ou } R_3Ge^- \ (*)} -C_6H_3^{-}-Cl \xrightarrow{-Cl^-} [\text{aryne}]$$

$$[\text{aryne}] \xrightarrow{R_3GeH \text{ ou } 1^\circ\ R_3GeLi;\ 2^\circ\ H_2O,\ ArH \text{ ou } SH} -C_6H_4-GeR_3 + -C_6H_4(GeR_3)$$

TABLEAU

Réactivité des germyllithiums vis-à-vis des halogénotoluènes

Essai	Me–C6H4–X	R_3GeLi ([a]) R	Solvant	Préparation	Conditions opératoires ([b])	Me–C6H4–GeR_3 ([c]) ortho	méta	para	Rdt (%)
1.......	*p*-I	Et	HMPT	C	1 h obscurité	–	–	100	16
2.......	*o*-Br	Et	THF	A	1 h obscurité	100	–	–	26
3.......	*o*-Br	Ph	THF	B	1 h obscurité	100	–	–	8
4.......	*m*-Br	Et	THF	A	1 h obscurité	–	100	–	35
5.......	*m*-Br	Ph	THF	B	1 h obscurité	–	100	–	13
6.......	*p*-Br	Et	THF	A	1 h obscurité	–	–	100	37
7.......	*p*-Br	Ph	THF	B	1 h obscurité	–	–	100	22
8.......	*p*-Br	Et	HMPT	C	1 h obscurité	–	–	100	21
9.......	*o*-Cl	Et	THF	A	3 h obscurité	82	18	–	23
10.......	*m*-Cl	Et	THF	A	3 h obscurité	2	89	9	25
11.......	*p*-Cl	Et	THF	A	3 h obscurité	–	25	75	27
12.......	*p*-Cl	Ph	THF	B	20 h obscurité	–	9	91	4
13.......	*p*-Cl	Et	HMPT	C	20 h obscurité	–	27	73	25
14.......	*p*-Cl	Et	HMPT	C	20 h ultraviolet	–	15	85	24
15.......	*p*-F	Et	THF	A	60 h obscurité	–	33	67	20
16.......	*p*-F	Et	HMPT	C	50 h obscurité	–	(86) ([d])	14	12
17.......	*p*-F	Et	HMPT	C	50 h ultraviolet	–	(72) ([d])	28	19

([a]) *Préparations des germyllithiums :* A, Et_3GeLi est obtenu dans le THF par action du lithium sur le digermyl-mercure ([6]); B, Ph_3GeLi est obtenu dans le THF par action du butyllithium sur le triphénylgermane ([7]); C, Et_3GeLi est obtenu dans le HMPT par action du butyllithium sur Et_6Ge_2 ([8]).

([b]) Les réactions sont effectuées à température ambiante en utilisant des quantités stoechiométriques d'halogénotoluène et du précurseur utilisé pour la synthèse du germyllithium.

([c]) Les arylgermanes obtenus sont séparés par chromatographie en phase gazeuse (colonne « OV 225 » à 135°C pour $ArGeEt_3$ et colonne « UCC W982 » à 250°C pour $ArGePh_3$). L'identité des produits est confirmée par couplage avec un spectromètre de masse ainsi que par analyse RMN après séparation.

([d]) Il s'agit dans ces cas de fluoro-2 méthyl-5 phényltriéthylgermane.

Le même phénomène est observé avec le parafluorotoluène en solvant THF, alors qu'en milieu HMPT la métallation de l'anion préarynique s'effectue avant l'évolution vers l'aryne, ce qui conduit au fluoro-2 méthyl-5 phényl triéthylgermane ([11]) :

$$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—F} \xrightarrow[-Et_3GeH]{Et_3Ge^-} \text{—C}_6\text{H}_3^{-}\text{—F} \xrightarrow{\text{métallation}} \text{—C}_6\text{H}_3(GeEt_3)\text{—F}$$

Nous notons toutefois que ce produit est accompagné de paratolyltriéthylgermane ce qui indique la participation concurrentielle d'un processus réactionnel régiospécifique. Le fait que ce dernier mécanisme, qui intervient également avec les chlorotoluènes, soit favorisé par l'irradiation ultraviolette (essais 14 et 17 comparés à 13 et 16) indique une substitution photostimulée, probablement à caractère SRN1 ([13]).

Toutes les réactions régiospécifiques observées peuvent donc s'interpréter soit par un mécanisme radicalaire, soit par un échange halogène-métal :

mécanisme radicalaire (envisageable pour tous les halogénures) :

$$ArX + R_3Ge^- \rightarrow ArX^{\dot{-}} + R_3Ge^{\bullet},$$

$$ArX^{\dot{-}} \rightarrow Ar^{\bullet} + X^-,$$

$$Ar^{\bullet} + R_3Ge^- \rightarrow ArGeR_3^{\dot{-}} \xrightarrow{ArX} ArGeR_3 \ (+ ArX^{\dot{-}}),$$

$$\text{ou } Ar^{\bullet} + R_3Ge^{\bullet} \rightarrow ArGeR_3;$$

produits « secondaires » :

$$2\,R_3Ge^{\bullet} \rightarrow R_6Ge_2,$$

$$2\,Ar^{\bullet} \rightarrow Ar-Ar,$$

$$Ar^{\bullet} + SH \rightarrow ArH + S^{\bullet};$$

échange halogène-métal (envisageable pour I, Br et Cl) :

$$ArX + R_3GeLi \rightarrow ArLi + R_3GeX \rightarrow ArGeR_3 + LiX;$$

produits « secondaires » :

$$R_3GeLi + R_3GeX \rightarrow R_6Ge_2 + LiX,$$

$$ArLi + ArX \rightarrow Ar-Ar + LiX,$$

$$ArLi + SH \rightarrow ArH + SLi.$$

Les produits dérivant des réactions concurrentes ont tous été observés :

— le digermane, toujours très abondant, est obtenu avec un rendement de l'ordre de 80 % en série triphénylée;

— le toluène apparaît dans toutes les réactions, mais de façon plus nette avec l'iodo et les bromotoluènes;

— les dérivés diphénylés ont pu être isolés par chromatographie préparative et caractérisés par les méthodes physicochimiques usuelles à partir des essais 2 (Rdt 1 %), 4 (Rdt 2 %) et 6 (Rdt 9 %).

Excepté le cas des fluorures où l'échange halogène-métal est fort improbable, il ne nous est pas possible, en l'état actuel de nos connaissances, de choisir entre les deux voies régiospécifiques. D'ailleurs, il n'est pas exclu que l'on assiste comme en série stannique ([5]) à une participation simultanée des deux mécanismes ([14]).

(*) Séance du 10 juillet 1978.

([1]) C. Eaborn, R. E. E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37, 1972, p. 275.

([2]) W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh et D. Doddrell, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 898.

([3]) (*a*) H. G. Kuivila et K. R. Wursthorn, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 4357; (*b*) K. R. Wursthorn, H. G. Kuivila et G. F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 2779.

([4]) J. P. Quintard, S. Hauvette et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 112, 1976, C11.

([5]) J. P. Quintard, S. Hauvette-Frey et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

([6]) N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et A. Kruglaya, *J. Organometal. Chem.*, 7, 1967, p. 353.

([7]) (*a*) D. A. Nicholson et A. L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1747; (*b*) H. Gilman et C. W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5435.

([8]) E. J. Bulten et J. G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 29, 1971, p. 397.

([9]) La base attaquante est certainement R_3Ge^- pour R = Et car le pKa de Et_3GeH est supérieur à 34 ([10 a]). Dans le cas où R = Ph, Ph_3Ge^- est une base relativement faible [pKa Ph_3GeH = 23 ([10 b])] et on peut se demander si à l'image de ce qui se passe en série organostannique, l'espèce attaquante ne pourrait être Ph^- provenant d'une décomposition du réactif organométallique [([5]), ([10 c])].

([10]) (*a*) E. S. Petrov, M. I. Terekhova, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov et A. I. Shatenshtein, *Dokl. Akad. Nauk.*, S.S.S.R., 221, 1975, p. 111; (*b*) M. D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6011; (*c*) G. E. Coates, D. Blake et J. M. Tate, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 618.

([11]) Une réaction analogue est également observée avec les homologues stanniques lorsqu'on opère dans le HMPT ([12]) : dans un tel solvant, les anions halogénures, principalement les fluorures, sont de très mauvais groupes partants. L'agent de métallation est vraisemblablement l'hexaéthyldigermane.

([12]) (*a*) J. P. Quintard, S. Hauvette et M. Pereyre, *Abstracts* VIIIth *Conf. on Organometal. Chem.*, Kyoto, Japan, 1977, p. 108; (*b*) J. P. Quintard, S. Hauvette-Frey et M. Pereyre (à paraître).

([13]) (*a*) R. A. Rossi et J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1407; (*b*) J. F. Bunnett et B. F. Gloor, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 383; (*c*) J. F. Bunnett et J. E. Sundberg, *Chem. Pharm. Bull.*, 23, 1975, p. 2620; (*d*) J. F. Bunnett et J. E. Sundberg, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 1702; (*e*) R. A. Rossi, R. H. de Rossi et A. F. Lopez, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 3371.

([14]) La réaction du triéthylgermyllithium sur un mélange équimoléculaire de bromomésitylène et de tertiobutanol-Od conduit à du mésitylène (Rdt 5,5 %) deutérié à 50 % (sur le noyau aromatique). Ceci confirme bien l'intervention de radicaux mésityle (obtention de 50 % de mésitylène non deutérié), mais ne permet pas de conclure à l'intervention d'anion mésityle (échange halogène-métal). En effet, le deutériotriéthylgermane formé dans la réaction acido-basique entre le triéthylgermyllithium et le tertiobutanol-Od est susceptible de jouer le rôle d'agent de transfert de deutérium vis-à-vis du radical mésityle.

Greco-Flos, Fédération des Laboratoires d'Organométalliques du Sud;

J.-P. Q., S. H.-F. et M. P. : *Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux-I*, 33405 *Talence Cedex;*

C. C. et J. S. : *Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul-Sabatier*, 31077 *Toulouse Cedex.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 287

JUILLET-SEPTEMBRE **1978**

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

Chimie physique

Le système binaire eau-*n*-propylamine, par *Roland Favier, Jean-Claude Rosso* et *Luce Carbonnel* 17

Influence de la dispersion électrostatique sur les transferts liquide-liquide, par *Geneviève Poisson-Aufrère* et *Francis Lancelot* 21

Synthèse et étude de la conductivité électrique des verres appartenant au système monosulfure de sodium-disulfure de germanium, par *Bernard Barrau, Ali Kone, Michel Ribes, Jean-Louis Souquet* et *Maurice Maurin*.. 43

Effet de charge sur le pouvoir solubilisant et la structure de micro-émulsions à tensioactif anionique, par *Claude Sauterey, Christiane Taupin* et *Maya Dvolaitzky*... 77

Modification de la chimisorption du monoxyde d'azote par la présence de plomb sur le platine, par *Gérard Praline, Nicolà Pacia, Jean-Jacques Ehrhardt* et *André Pentenero* 81

Complexes par transfert de charge des iodo-1 alcynes-1. Étude par spectrophotométrie infrarouge de la complexation de ces composés avec le N,N-diéthylacétamide en solution diluée dans CCl_4, par *Michelle Queignec-Cabanetos, René Queignec* et *Bruno Wojtkowiak* 133

Étude par spectrophotométrie infrarouge des complexes avec $(C_6H_5)_3P = O$, $(C_6H_5)_3P = S$ et $(C_6H_5)_3P = Se$ en solution diluée dans C_6H_6 et CS_2, par *Michelle Queignec-Cabanetos, René Queignec* et *Bruno Wojtkowiak* 219

Réduction par l'hydrogène des ions Fe^{3+} du réseau dans la vermiculite de Prayssac, par *Mahendra Patel, Maggy Kermarec, Paul Rabette* et *Denise Delafosse* 137

Étude de la migration des ions potassium à la surface des verres sous le bombardement électronique utilisé en spectroscopie Auger, par *Jean-Pierre Lacharme, Daniel Léger* et *Paul Champion* 139

Sur les variations de l'excès superficiel apparent d'entropie en présence d'adsorption spécifique d'anions ou de cations, par *René Bennes, Mahmoud Hamdi, Daniel Schuhmann* et *Pierre Vanel* 143

Enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, par *Bernard Lips, Guy Pérachon* et *Jack Thourey* 147

Effet de l'oxygène sur la réaction de Belousof-Zhabotinsky, par *Jean-Claude Roux* et *Annie Rossi*.. 151

Analyse de la silice vitreuse en spectrométrie d'électrons Auger : influence de l'énergie primaire, par *Daniel Léger, Jean-Pierre Lacharme* et *Paul Champion* 223

Modification des corrélations d'orientation moléculaires dans les alcanes normaux substitués. Cas des fluoroalcanes, par *Claude Clément* et *Nguyen Thoai* 227

Pages

Chimie physique organique

Protonation des complexes de Meisenheimer dérivés des méthoxy-7 nitro-4 benzofurazanne et benzofuroxanne dans le méthanol, par *Guy Ah-Kow* 231

Cinétique chimique

Sur une proposition de mise en œuvre d'un mécanisme chimique d'interactions radicalaires en vue de la réduction des oxydes de l'azote dans les effluents de combustion, par *Jean-Claude Boettner, Françoise Gaillard-Cusin* et *Henri James* 155

Catalyse

Réactions CO, H_2. Conversion du gaz à l'eau. Mise en évidence d'espèces de surface (catalyseur cuivre, oxyde de chrome), par *Antonin Deluzarche, Roger Kieffer* et *Michel Papadopoulos* 25

Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseur thiorésistant à base de platine en présence de composés sulfurés, par *Jean Cosyns, Jean-Pierre Franck* et *Jonas Marin Gil* 85

Électrochimie

Vérification précise des spectres théoriques de l'impédance opérationnelle de diffusion convective pour une électrode à disque tournant, par *Mohamed Etman, Eugène Levart* et *Gérard Scarbeck* 1

Étude voltampérométrique de composés organiques solides dispersés dans des électrodes de carbone, rigides et poreuses à l'électrolyte, par *Gérard Matricali, Jean-François Dufeu* et *Michel Guillou* 159

Magnétochimie

Étude par résonance magnétique nucléaire $^{31}P[^{1}H]$ du pentaéthylcyclopentaphosphanne, par *Jean-Pierre Albrand* et *Jean-Bernard Robert* 89

Spectrochimie

Étude infrarouge et Raman des paires d'ions formées par les cyanates et les azides avec les cations alcalins dans le diméthylsulfoxyde, par *Jean Rannou, Gérard Massé* et *Martial Chabanel* 93

Formation d'oxyde de carbone à l'état triplet par transfert de spin à partir de l'argon excité par décharge micro-onde, par *Éric Dartus, Odile Dessaux* et *Pierre Goudmand* 163

Spectroscopie moléculaire

Spectres de vibration de l'acide furanne 3-carboxylique et de son sel de potassium, par *Geneviève Cassanas, Éliane Fabrègue* et *Lucette Bardet* 165

Chimie du solide

Polymorphisme sous pression du digermanate de gadolinium $Gd_2Ge_2O_7$, par *Geneviève Bocquillon, Jacky Maugrion* et *Jean Loriers* 5

Sur la variété quadratique du bore, par *Marcus Vlasse, Michel Boiret, Roger Naslain, John S. Kasper* et *Klaus Ploog* 27

Étude structurale de la phase Tl_3VS_4, par *Marcus Vlasse* et *Léopold Fournes* 47

Sur une nouvelle famille de phosphates de formule $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe), par *Claude Delmas, Roger Olazcuaga, Fatima Cherkaoui, Robert Brochu* et *Gilles Le Flem* 169

Sur deux nouveaux oxysulfures de cérium : $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$, par *Micheline Guittard* et *Jérôme Dugué* .. 173

Métallurgie

Ajustement des raies de diffraction X par une loi de Gram-Charlier et détermination de leur élargissement. Application à l'essai de traction, par *André-Bernard Vannes* et *Maurice Théolier* 51

Chimie macromoléculaire

Étude de la pervaporation de mélanges d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques à travers différentes membranes élastomères, par *Christian Larchet, Jean-Pierre Brun* et *Michel Guillou* 31

Formation de gels tridimensionnels par réticulation anionique et radicalaire du méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle, par *Rouzi Okasha* et *Gérard Hild* ... 97

Photo-oxydation du β-carotène en matrice de poly (chlorure de vinyle), par *Thierry Chappat, Philippe Duclot* et *Jacques Verdu* 175

Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8, par *Philippe Lagrange, Daniel Guérard, Mohamed El Makrini* et *Albert Herold* ... 179

Chimie de coordination

Étude du spectre vibrationnel du dioxopentafluorouranate (VI) de sodium, par *Mohamed Knidiri* et *Larbi Benarafa* 55

Préparation d'oxoalcoxo méso-tétraphényl porphinato molybdène (V), par *Henry Ledon* 59

Chimie théorique

Relations entre les polarisabilités et les indices de liaison des atomes de carbone d'un carbure d'hydrogène alternant dans le cadre de la méthode de Hueckel, par *Isaac Samuel* 183

Chimie quantique

Étude quantique de la liaison de chimisorption : Détermination de l'élargissement du niveau de valence d'un atome alcalin adsorbé, par *Michel Rémy* 235

Cristallochimie

Molybdate ou tungstate double de thorium et de cadmium : $CdTh(AO_4)_3$ (A = Mo ou W), par *Jean Thoret* et *Suzanne Launay* 9

Chimie analytique

Application de la théorie de Zwanzig à la conductibilité électrique des ions monovalents dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) à 25°C, par *Jean-Claude*

Pages

Bollinger, Théophile Yvernault, Jean-Yves Gal et *Françoise Persin* 101

Fonctionnement de l'électrode à hydrogène et de l'électrode de verre dans le carbonate de propylène, par *Jean Talarmin, Maurice L'Her* et *Jacqueline Courtot-Coupez* 105

Propriétés oxydantes de l'acide fluorosulfurique, par *Anne Jobert-Pérol, Michel Herlem, Francis Bobilliart* et *André Thiébault* 109

Etude de la réaction entre l'acide fluorosulfurique et les alcanes, par *Anne Jobert-Pérol, Michel Herlem, Francis Bobilliart* et *André Thiébault* 187

Étude du comportement des électrodes enzymatiques sensibles à l'urée en milieu fluorure, par *Canh Tran Minh* et *Jacques Beaux* 191

Chimie minérale

Étude de quelques caractéristiques magnétiques des ferrites de métaux bivalents obtenus par réaction de double décomposition, par *Bernard Durand, Jacques M. Pâris* et *Marcelle Escoubes* 195

Préparation et étude de l'antimonate de strontium $Sr_7Sb_2O_{12}$, par *Abdol Ali Alemi* et *Robert Renaud* 199

Système SrS-SnS_2. Étude cristallographique des phases intermédiaires. Diagramme de phase, par *Micheline Guittard, Catherine Lavenant* et *Marcel Palazzi* 239

Chimie organique

Spirophosphorannes en synthèse. Désoxygénation des sulfoxydes par le spirophosphoranne à liaison P – H dérivé du pyrocatéchol, par *Philippe Savignac, Anne Brèque, Bernard Bartet* et *Robert Wolf* 13

Activation en synthèse organique. Préparation de phosphoramides β-aminés de structure apparentée à l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), par *Philippe Savignac, Thérèse Cuvigny* et *Henri Normant* 35

Hydroboration de quelques arylsulfones β, γ-éthyléniques, par *Robert Moreau, Yves Adam* et *Philippe Loiseau* 39

Nouveaux alcaloïdes extraits des graines de *Aspidosperma album* (Vahl) R. Bent. (Apocynacées), par *Miguel Urrea, Alain Ahond, Henri Jacquemin, Siew-Kwong Kan, Christiane Poupat, Pierre Potier* et *Maurice-Marie Janot* 63

Préparation de quelques hydrazonates, par *Mansour Chihaoui* et *Belgacem Baccar* 69

Pages

L'acétonyl-2 benzyl-5 furanne, intermédiaire de synthèse de systèmes hétéropolycycliques, par *Louis Mavoungou Gomès* et *Jacques Cabarès* 73

Synthèse et étude de la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4, par *Sylvain Rault, Michel Cugnon de Sévricourt* et *Max Robba* 117

Propriétés chimiques des hydrazonates, par *Mansour Chihaoui* et *Belgacem Baccar* 121

Chromatographie d'affinité de la L-lactate déshydrogénase (LDH) sur supports synthétiques. Préparation et immobilisation des acides D- et L-*p*-aminophényllactiques, nouveaux effecteurs de la LDH, par *Éric Brown, Roger Joyeau, Michel Paterne* et *Pierre-François Casals* 125

Sur trois nouveaux alcaloïdes isolés de Dionchophyllacées, par *Marie Lavault* et *Jean Bruneton* 129

Étude en spectrométrie ultraviolette de diazoles-1.3 et de diazines-1.3. Diazoles-1.3 substitués en position 2 et leurs sels quaternaires associés, par *Jacky Kister, Danielle Bouin-Roubaud, Parina Hassanaly, Henri Dou* et *Jacques Metzger* 201

Réactivité de germylènes vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène, par *Annie Castel, Pierre Rivière, Jacques Satgé* et *André Cazes* 205

Condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'isopropylidèneacétone, par *Marlyse Kristensen-Reh* et *Paul Cordier* 209

Préparation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 et de dithianes-1.4, par *Gérard Giusti* et *Gérard Schembri* 213

Erratum concernant une Note de *Bernard Vidal, Guy Bastaert* et *Jacques Brocard*. Influence des substituants en β sur les spectres ultraviolets de quelques dérivés de la tétraline. Comparaison avec des séries homologues 217

Métallation des halogénures d'aryle par les germyllithium, par *Jean-Paul Quintard, Sabine Hauvette-Frey, Michel Pereyre, Claude Couret* et *Jacques Satgé* 247

Chimie organique structurale

Étude de la basicité d'α-amino β-nitrostilbènes, par *Irénée Alladé, Paul Rumpf* et *Claude Viel* 243

Chimie organométallique

Réduction duplicative de cétones benchrotréniques par les complexes du titane de bas degré d'oxydation, par *Jack Besançon* et *Jean Tirouflet* 113

II. — AUTEURS

MM. Pages

A

ADAM (Yves). — Voir *Moreau* (*Robert*) et *divers*.... 39

AHOND (Alain). — Voir *Urrea* (*Miguel*) et *divers*... 63

AH-KOW (Guy). — Protonation des complexes de Meisenheimer dérivés des méthoxy-7 nitro-4 benzofurazanne et benzofuroxanne dans le méthanol..... 231

ALBRAND (Jean-Pierre) et Jean-Bernard ROBERT. — Étude par résonance magnétique nucléaire $^{31}P[^{1}H]$ du pentaéthylcyclopentaphosphanne................ 89

ALEMI (Abdol Ali) et Robert RENAUD. — Préparation et étude de l'antimonate de strontium $Sr_7Sb_2O_{12}$.. 199

ALLADÉ (Irénée), Paul RUMPF et Claude VIEL. — Étude de la basicité d'α-amino β-nitrostilbènes..... 243

B

BACCAR (Belgacem). — Voir *Chihaoui* (*Mansour*) et *divers*... 69

— Voir *Chihaoui* (*Mansour*)...................... 121

BARDET (Lucette). — Voir *Cassanas* (*Geneviève*) et *divers*... 165

BARRAU (Bernard), Ali KONE, Michel RIBES, Jean-Louis SOUQUET et Maurice MAURIN. — Synthèse et étude de la conductivité électrique des verres appartenant au système monosulfure de sodium-disulfure de germanium....................... 43

BARTET (Bernard). — Voir *Savignac* (*Philippe*) et *divers*... 13

BASTAERT (Guy). — Voir *Vidal* (*Bernard*) et *divers*.. 217

BEAUX (Jacques). — Voir *Tran Minh* (*Canh*)........ 191

BENARAFA (Larbi). — Voir *Knidiri* (*Mohamed*).... 55

BENNES (René), Mahmoud HAMDI, Daniel SCHUHMANN et Pierre VANEL. — Sur les variations de l'excès superficiel apparent d'entropie en présence d'adsorption spécifique d'anions ou de cations..... 143

BESANÇON (Jack) et Jean TIROUFLET. — Réduction duplicative de cétones benchrotréniques par les complexes du titane de bas degré d'oxydation..... 113

BOBILLIART (Francis). — Voir *Jobert-Pérol* (*Anne*) et *divers*.................................109, 187

BOCQUILLON (Geneviève), Jacky MAUGRION et Jean LORIERS. — Polymorphisme sous pression du digermanate de gadolinium $Gd_2Ge_2O_7$......... 5

BOETTNER (Jean-Claude), Françoise GAILLARD-CUSIN et Henri JAMES. — Sur une proposition de mise en œuvre d'un mécanisme chimique d'interactions radicalaires en vue de la réduction des oxydes de l'azote dans les effluents de combustion........ 155

BOIRET (Michel). — Voir *Vlasse* (*Marcus*) et *divers*... 27

BOLLINGER (Jean-Claude), Théophile YVERNAULT, Jean-Yves GAL et Françoise PERSIN. — Application de la théorie de Zwanzig à la conductibilité électrique des ions monovalents dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) à 25°C............. 101

MM. Pages

BOUIN-ROUBAUD (Danielle). — Voir *Kister* (*Jacky*) et *divers*... 201

BRÈQUE (Anne). — Voir *Savignac* (*Philippe*) et *divers*.. 13

BROCARD (Jacques). — Voir *Vidal* (*Bernard*) et *divers*... 217

BROCHU (Robert). — Voir *Delmas* (*Claude*) et *divers*.. 169

BROWN (Éric), Roger JOYEAU, Michel PATERNE et Pierre-François CASALS. — Chromatographie d'affinité de la L-lactate déshydrogénase (LDH) sur supports synthétiques. Préparation et immobilisation des acides D- et L-*p*-aminophényllactiques, nouveaux effecteurs de la LDH........................ 125

BRUN (Jean-Pierre). — Voir *Larchet* (*Christian*) et *divers*... 31

BRUNETON (Jean). — Voir *Lavault* (*Marie*)....... 129

C

CABARÈS (Jacques). — Voir *Mavoungou Gomès* (*Louis*)... 73

CARBONNEL (Luce). — Voir *Favier* (*Roland*) et *divers*... 17

CASALS (Pierre-François). — Voir *Brown* (*Éric*) et *divers*... 125

CASSANAS (Geneviève), Éliane FABRÈGUE et Lucette BARDET. — Spectres de vibration de l'acide furanne 3-carboxylique et de son sel de potassium.................................. 165

CASTEL (Annie), Pierre RIVIÈRE, Jacques SATGÉ et André CAZES. — Réactivité de germylènes vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène................. 205

CAZES (André). — Voir *Castel* (*Annie*) et *divers*...... 205

CHABANEL (Martial). — Voir *Rannou* (*Jean*) et *divers*. 93

CHAMPION (Paul). — Voir *Lacharme* (*Jean-Pierre*) et *divers*... 139

— Voir *Léger* (*Daniel*) et *divers*................. 223

CHAPPAT (Thierry), Philippe DUCLOT et Jacques VERDU. — Photo-oxydation du β-carotène en matrice de poly (chlorure de vinyle).................. 175

CHERKAOUI (Fatima). — Voir *Delmas* (*Claude*) et *divers*... 169

CHIHAOUI (Mansour) et Belgacem BACCAR. — Préparation de quelques hydrazonates............ 69
Propriétés chimiques des hydrazonates........... 121

CLÉMENT (Claude) et Nguyen THOAI. — Modification des corrélations d'orientation moléculaires dans les alcanes normaux substitués. Cas des fluoroalcanes... 227

CORDIER (Paul). — Voir *Kristensen-Reh* (*Marlyse*).. 209

COSYNS (Jean), Jean-Pierre FRANCK et Jonas MARIN GIL. — Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseur thiorésistant à base de platine en présence de composés sulfurés. 85

COURET (Claude). — Voir *Quintard* (*Jean-Paul*) et *divers*... 247

MM. Pages

COURTOT-COUPEZ (Jacqueline). — Voir *Talarmin (Jean)* et *divers* ... 105

CUGNON de SÉVRICOURT (Michel). — Voir *Rault (Sylvain)* et *divers* ... 117

CUVIGNY (Thérèse). — Voir *Savignac (Philippe)* et *divers* ... 35

D

DARTUS (Éric), Odile DESSAUX et Pierre GOUDMAND. — Formation d'oxyde de carbone à l'état triplet par transfert de spin à partir de l'argon excité par décharge micro-onde ... 163

DELAFOSSE (Denise). — Voir *Patel (Mahendra)* et *divers* ... 137

DELMAS (Claude), Roger OLAZCUAGA, Fatima CHERKAOUI, Robert BROCHU et Gilles LE FLEM. — Sur une nouvelle famille de phosphates de formule $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe) ... 169

DELUZARCHE (Antonin), Roger KIEFFER et Michel PAPADOPOULOS. — Réactions CO, H_2. Conversion du gaz à l'eau. Mise en évidence d'espèces de surface (catalyseur cuivre, oxyde de chrome) ... 25

DESSAUX (Odile). — Voir *Dartus (Éric)* et *divers* ... 163

DOU (Henri). — Voir *Kister (Jacky)* et *divers* ... 201

DUCLOT (Philippe). — Voir *Chappat (Thierry)* et *divers* ... 175

DUFEU (Jean-François). — Voir *Matricali (Gérard)* et *divers* ... 159

DUGUÉ (Jérôme). — Voir *Guittard (Micheline)* ... 173

DURAND (Bernard), Jacques M. PARIS et Marcelle ESCOUBES. — Étude de quelques caractéristiques magnétiques des ferrites de métaux bivalents obtenus par réaction de double décomposition ... 195

DVOLAITZKY (Maya). — Voir *Sauterey (Claude)* et *divers* ... 77

E

EHRHARDT (Jean-Jacques). — Voir *Praline (Gérard)* et *divers* ... 81

EL MAKRINI (Mohamed). — Voir *Lagrange (Philippe)* et *divers* ... 179

ESCOUBES (Marcelle). — Voir *Durand (Bernard)* et *divers* ... 195

ETMAN (Mohamed), Eugène LEVART et Gérard SCARBECK. — Vérification précise des spectres théoriques de l'impédance opérationnelle de diffusion convective pour une électrode à disque tournant ... 1

F

FÀBRÈGUE (Éliane). — Voir *Cassanas (Geneviève)* et *divers* ... 165

FAVIER (Roland), Jean-Claude ROSSO et Luce CARBONNEL. — Le système binaire eau-*n*-propylamine. 17

FOURNES (Léopold). — Voir *Vlasse (Marcus)* ... 47

FRANCK (Jean-Pierre). — Voir *Cosyns (Jean)* et *divers*. 85

MM. Pages

G

GAILLARD-CUSIN (Françoise). — Voir *Boettner (Jean-Claude)* et *divers* ... 155

GAL (Jean-Yves). — Voir *Bollinger (Jean-Claude)* et *divers* ... 101

GIUSTI (Gérard) et Gérard SCHEMBRI. — Préparation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 et de dithianes-1.4. . 213

GOUDMAND (Pierre). — Voir *Dartus (Éric)* et *divers* . . 163

GUÉRARD (Daniel). — Voir *Lagrange (Philippe)* et *divers* ... 179

GUILLOU (Michel). — Voir *Larchet (Christian)* et *divers* ... 31

— Voir *Matricali (Gérard)* et *divers* ... 159

GUITTARD (Micheline) et Jérôme DUGUÉ. — Sur deux nouveaux oxysulfures de cérium : $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$ ... 173

GUITTARD (Micheline), Catherine LAVENANT et Marcel PALAZZI. — Système SrS-SnS_2. Étude cristallographique des phases intermédiaires. Diagramme de phase ... 239

H

HAMDI (Mahmoud). — Voir *Bennes (René)* et *divers* . . 143

HASSANALY (Parina). — Voir *Kister (Jacky)* et *divers* ... 201

HAUVETTE-FREY (Sabine). — Voir *Quintard (Jean-Paul)* et *divers* ... 247

HERLEM (Michel). — Voir *Jobert-Pérol (Anne)* et *divers* ... 109

HEROLD (Albert). — Voir *Lagrange (Philippe)* et *divers* ... 179

HILD (Gérard). — Voir *Okasha (Rouzi)* ... 97

J

JACQUEMIN (Henri). — Voir *Urrea (Miguel)* et *divers* ... 63

JAMES (Henri). — Voir *Boettner (Jean-Claude)* et *divers* ... 155

JANOT (Maurice-Marie). — Voir *Urrea (Miguel)* et *divers* ... 63

JOBERT-PÉROL (Anne), Michel HERLEM, Francis BOBILLIART et André THIÉBAULT. — Propriétés oxydantes de l'acide fluorosulfurique ... 109

Étude de la réaction entre l'acide fluorosulfurique et les alcanes ... 187

JOYEAU (Roger). — Voir *Brown (Éric)* et *divers* ... 125

K

KAN (Siew-Kwong). — Voir *Urrea (Miguel)* et *divers* . . 63

KASPER (John S.). — Voir *Vlasse (Marcus)* et *divers* . . 27

KERMAREC (Maggy). — Voir *Patel (Mahendra)* et *divers* ... 137

KIEFFER (Roger). — Voir *Deluzarche (Antonin)* et *divers* ... 25

MM. Pages

KISTER (Jacky), Danielle BOUIN-ROUBAUD, Parina HASSANALY, Henri DOU et Jacques METZGER. — Étude en spectrométrie ultraviolette de diazoles-1.3 et de diazines-1.3. Diazoles-1.3 substitués en position 2 et leurs sels quaternaires associés ... 201

KNIDIRI (Mohamed) et Larbi BENARAFA. — Étude du spectre vibrationnel du dioxopentafluorouranate (VI) de sodium ... 55

KONE (Ali). — Voir *Barrau (Bernard)* et *divers* ... 43

KRISTENSEN-REH (Marlyse) et Paul CORDIER. — Condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'isopropylidèneacétone ... 209

L

LACHARME (Jean-Pierre). — Voir *Léger (Daniel)* et *divers* ... 223

LACHARME (Jean-Pierre), Daniel LÉGER et Paul CHAMPION. — Étude de la migration des ions potassium à la surface des verres sous le bombardement électronique utilisé en spectroscopie Auger ... 139

LAGRANGE (Philippe), Daniel GUÉRARD, Mohamed El MAKRINI et Albert HEROLD. — Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8 ... 179

LANCELOT (Francis). — Voir *Poisson-Aufrère (Geneviève)* ... 21

LARCHET (Christian), Jean-Pierre BRUN et Michel GUILLOU. — Étude de la pervaporation de mélanges d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques à travers différentes membranes élastomères ... 31

LAUNAY (Suzanne). — Voir *Thoret (Jean)* ... 9

LAVAULT (Marie) et Jean BRUNETON. — Sur trois nouveaux alcaloïdes isolés de Dionchophyllacées ... 129

LAVENANT (Catherine). — Voir *Guittard (Micheline)* et *divers* ... 239

LEDON (Henry). — Préparation d'oxoalcoxo méso-tétraphényl porphinato molybdène (V) ... 59

LE FLEM (Gilles). — Voir *Delmas (Claude)* et *divers* ... 169

LÉGER (Daniel). — Voir *Lacharme (Jean-Pierre)* et *divers* ... 139

LÉGER (Daniel), Jean-Pierre LACHARME et Paul CHAMPION. — Analyse de la silice vitreuse en spectrométrie d'électrons Auger : influence de l'énergie primaire ... 223

LEVART (Eugène). — Voir *Etman (Mohamed)* et *divers* ... 1

L'HER (Maurice). — Voir *Talarmin (Jean)* et *divers* ... 105

LIPS (Bernard), Guy PÉRACHON et Jack THOUREY. — Enthalpie de dilution de l'acide fluorhydrique dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ... 147

LOISEAU (Philippe). — Voir *Moreau (Robert)* et *divers* ... 39

LORIERS (Jean). — Voir *Bocquillon (Geneviève)* et *divers* ... 5

M

MARIN GIL (Jonas). — Voir *Cosyns (Jean)* et *divers* ... 85

MASSÉ (Gérard). — Voir *Rannou (Jean)* et *divers* ... 93

MM. Pages

MATRICALI (Gérard), Jean-François DUFEU et Michel GUILLOU. — Étude voltampérométrique de composés organiques solides dispersés dans des électrodes de carbone, rigides et poreuses à l'électrolyte. 159

MAUGRION (Jacky). — Voir *Bocquillon (Geneviève)* et *divers* ... 5

MAURIN (Maurice). — Voir *Barrau (Bernard)* et *divers* ... 43

MAVOUNGOU GOMÈS (Louis) et Jacques CABARÈS. — L'acétonyl-2 benzyl-5 furanne, intermédiaire de synthèse de systèmes hétéropolycycliques ... 73

METZGER (Jacques). — Voir *Kister (Jacky)* et *divers* ... 201

MOREAU (Robert), Yves ADAM et Philippe LOISEAU. — Hydroboration de quelques arylsulfones β, γ-éthyléniques ... 39

N

NASLAIN (Roger). — Voir *Vlasse (Marcus)* et *divers* ... 27

NGUYEN THOAI. — Voir *Thoai (Nguyen)* ... 227

NORMANT (Henri). — Voir *Savignac (Philippe)* et *divers* ... 35

O

OKASHA (Rouzi) et Gérard HILD. — Formation de gels tridimensionnels par réticulation anionique et radicalaire du méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle. 97

OLAZCUAGA (Roger). — Voir *Delmas (Claude)* et *divers* ... 169

P

PACIA (Nicolà). — Voir *Praline (Gérard)* et *divers* ... 81

PALAZZI (Marcel). — Voir *Guittard (Micheline)* et *divers* ... 239

PAPADOPOULOS (Michel). — Voir *Deluzarche (Antonin)* et *divers* ... 25

PARIS (Jacques M.). — Voir *Durand (Bernard)* et *divers* ... 195

PATEL (Mahendra), Maggy KERMAREC, Paul RABETTE et Denise DELAFOSSE. — Réduction par l'hydrogène des ions Fe^{3+} du réseau dans la vermiculite de Prayssac ... 137

PATERNE (Michel). — Voir *Brown (Éric)* et *divers* ... 125

PENTENERO (André). — Voir *Praline (Gérard)* et *divers* ... 81

PÉRACHON (Guy). — Voir *Lips (Bernard)* et *divers* ... 147

PEREYRE (Michel). — Voir *Quintard (Jean-Paul)* et *divers* ... 247

PERSIN (Françoise). — Voir *Bollinger (Jean-Claude)* et *divers* ... 101

PLOOG (Klaus). — Voir *Vlasse (Marcus)* et *divers* ... 27

POISSON-AUFRÈRE (Geneviève) et Francis LANCELOT. — Influence de la dispersion électrostatique sur les transferts liquide-liquide ... 21

POTIER (Pierre). — Voir *Urrea (Miguel)* et *divers* ... 63

POUPAT (Christiane). — Voir *Urrea (Miguel)* et *divers*. 63

MM. Pages

PRALINE (Gérard), Nicolà PACIA, Jean-Jacques EHRHARDT et André PENTENERO. – Modification de la chimisorption du monoxyde d'azote par la présence de plomb sur le platine............. 81

Q

QUEIGNEC (René). – Voir *Queignec-Cabanetos* (*Michelle*) et *divers*....................... 133, 219

QUEIGNEC-CABANETOS (Michelle), René QUEIGNEC et Bruno WOJTKOWIAK. – Complexes par transfert de charge des iodo-1 alcynes-1. Étude par spectrophotométrie infrarouge de la complexation de ces composés avec le N,N-diéthylacétamide en solution diluée dans CCl_4..................... 133

– Id. Étude par spectrophotométrie infrarouge des complexes avec $(C_6H_5)_3P = O$, $(C_6H_5)_3P = S$ et $(C_6H_5)_3P = Se$ en solution diluée dans C_6H_6 et CS_2.. 219

QUINTARD (Jean-Paul), Sabine HAUVETTE-FREY, Michel PEREYRE, Claude COURET et Jacques SATGÉ. – Métallation des halogénures d'aryle par les germyllithiums........................ 247

R

RABETTE (Paul). – Voir *Patel* (*Mahendra*) et *divers*.. 137

RANNOU (Jean), Gérard MASSÉ et Martial CHABANEL. – Étude infrarouge et Raman des paires d'ions formées par les cyanates et les azides avec les cations alcalins dans le diméthylsulfoxyde. 93

RAULT (Sylvain), Michel CUGNON de SÉVRICOURT et Max ROBBA. – Synthèse et étude de la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4.................................. 117

RÉMY (Michel). – Étude quantique de la liaison de chimisorption : Détermination de l'élargissement du niveau de valence d'un atome alcalin adsorbé...... 235

RENAUD (Robert). – Voir *Alemi* (*Abdol Ali*)....... 199

RIBES (Michel). – Voir *Barrau* (*Bernard*) et *divers*.... 43

RIVIÈRE (Pierre). – Voir *Castel* (*Annie*) et *divers*.... 205

ROBBA (Max). – Voir *Rault* (*Sylvain*) et *divers*.... 117

ROBERT (Jean-Bernard). – Voir *Albrand* (*Jean-Pierre*). 89

ROSSI (Annie). – Voir *Roux* (*Jean-Claude*)......... 151

ROSSO (Jean-Claude). – Voir *Favier* (*Roland*) et *divers*.. 17

ROUX (Jean-Claude) et Annie ROSSI. – Effet de l'oxygène sur la réaction de Belousof-Zhabotinsky.. 151

RUMPF (Paul). – Voir *Alladé* (*Irénée*) et *divers*...... 243

S

SAMUEL (Isaac). – Relations entre les polarisabilités et les indices de liaison des atomes de carbone d'un carbure d'hydrogène alternant dans le cadre de la méthode de Hueckel........................... 183

SATGÉ (Jacques). – Voir *Castel* (*Annie*) et *divers*.... 205

– Voir *Quintard* (*Jean-Paul*) et *divers*............. 247

SAUTEREY (Claude), Christiane TAUPIN et Maya DVOLAITZKY. – Effet de charge sur le pouvoir solubilisant et la structure de micro-émulsions à tensioactif anionique.................................. 77

SAVIGNAC (Philippe), Anne BRÊQUE, Bernard BARTET et Robert WOLF. – Spirophosphorannes en synthèse. Désoxygénation des sulfoxydes par le spirophosphoranne à liaison P – H dérivé du pyrocatéchol................................ 13

SAVIGNAC (Philippe), Thérèse CUVIGNY et Henri NORMANT. – Activation en synthèse organique. Préparation de phosphoramides β-aminés de structure apparentée à l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). 35

SCARBECK (Gérard). – Voir *Etman* (*Mohamed*) et *divers*.. 1

SCHEMBRI (Gérard). – Voir *Giusti* (*Gérard*)....... 213

SCHUHMANN (Daniel). – Voir *Bennes* (*René*) et *divers*.. 143

SOUQUET (Jean-Louis). – Voir *Barrau* (*Bernard*) et *divers*.. 43

T

TALARMIN (Jean), Maurice L'HER et Jacqueline COURTOT-COUPEZ. – Fonctionnement de l'électrode à hydrogène et de l'électrode de verre dans le carbonate de propylène........................ 105

TAUPIN (Christiane). – Voir *Sauterey* (*Claude*) et *divers*.. 77

THÉOLIER (Maurice). – Voir *Vannes* (*André-Bernard*). 51

THIÉBAULT (André). – Voir *Jobert-Pérol* (*Anne*) et *divers*.................................... 109, 187

THORET (Jean) et Suzanne LAUNAY. – Molybdate ou tungstate double de thorium et de cadmium : $CdTh(AO_4)_3$ (A = Mo ou W)................. 9

THOUREY (Jack). – Voir *Lips* (*Bernard*) et *divers*... 147

TIROUFLET (Jean). – Voir *Besançon* (*Jack*)...... 113

THOAI (Nguyen). – Voir *Clément* (*Claude*)......... 227

TRAN MINH (Canh) et Jacques BEAUX. – Étude du comportement des électrodes enzymatiques sensibles à l'urée en milieu fluorure..................... 191

U

URREA (Miguel), Alain AHOND, Henri JACQUEMIN, Siew-Kwong KAN, Christiane POUPAT, Pierre POTIER et Maurice-Marie JANOT. – Nouveaux alcaloïdes extraits des graines de *Aspidosperma album* (Vahl) R. Bent. (Apocynacées)................... 63

V

VANEL (Pierre). – Voir *Bennes* (*René*) et *divers*.... 143

VANNES (André-Bernard) et Maurice THÉOLIER. – Ajustement des raies de diffraction X par une loi de Gram-Charlier et détermination de leur élargissement. Application à l'essai de traction................ 51

VERDU (Jacques). – Voir *Chappat* (*Thierry*) et *divers*.. 175

VIDAL (Bernard), Guy BASTAERT et Jacques BROCARD. – *Erratum* relatif à une précédente Communi-

MM. Pages

cation : Influence des substituants en β sur les spectres ultraviolets de quelques dérivés de la tétraline. Comparaison avec des séries homologues 217

VIEL (Claude). — Voir *Alladé* (*Irénée*) et *divers* 243

VLASSE (Marcus), Michel BOIRET, Roger NASLAIN, John S. KASPER et Klaus PLOOG. — Sur la variété quadratique du bore 27

VLASSE (Marcus) et Léopold FOURNES. — Étude structurale de la phase Tl_3VS_4 47

MM. Pages

W

WOJTKOWIAK (Bruno). — Voir *Queignec-Cabanetos* (*Michelle*) et *divers* 133, 219

WOLF (Robert). — Voir *Savignac* (*Philippe*) et *divers* .. 13

Y

YVERNAULT (Théophile). — Voir *Bollinger* (*Jean-Claude*) et *divers* 101

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'une réaction chimique périodique. Influence de la lumière et transitions induites par un bruit externe.* Note (*) de **Patrick De Kepper** et **Werner Horsthemke,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On compare l'influence d'une intensité lumineuse incidente bruitée et non bruitée sur les transitions entre états dans la réaction de Briggs-Rauscher. En particulier, on met expérimentalement en évidence des transitions induites par un bruit externe.

The difference between the effects of fluctuating and a non fluctuating light intensity on transition phenomena in the Briggs-Rausher reaction is studied. In particular experimental evidence of noise induced transitions is found.

Des travaux théoriques récents [(1), (2)] ont montré l'importance de la fluctuation des contraintes sur le comportement macroscopique d'un système. En effet, dans le cas de schémas réactionnels simples conduisant à des bistatilités, la présence d'un bruit blanc [(1), (2)] sur les contraintes peut entraîner un décalage et un élargissement de la zone d'hystérèse (2) en fonction de cette contrainte. Des transitions entre états sont également prévues sous l'influence d'un bruit externe (2).

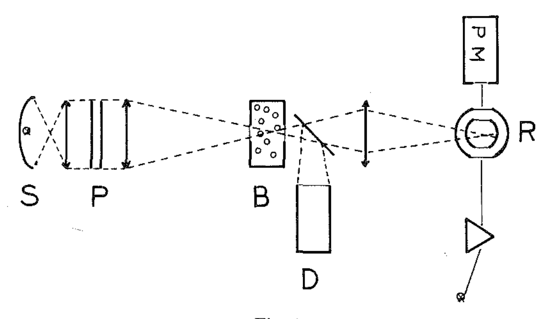


Fig. 1

Exception faite des simulations sur un circuit analogique présentées par Kabashima et coll. (3) aucune vérification expérimentale de ces prédictions théoriques n'a été entreprise dans les systèmes physicochimiques réels.

La réaction de Briggs-Rauscher (4), mise en œuvre dans un réacteur continu agité (5), présente de nombreux types de transition (6) entre des états oscillants et divers états stationnaires, en fonction de la valeur des contraintes. Ce système dissipatif chimique se prête donc bien à l'étude de l'influence de contraintes bruitées sur les phénomènes de transition. Cette réaction est photosensible et les divers phénomènes de transition décrits en fonction d'autres contraintes dans des Notes antérieures [(5), (6)] peuvent également être observés en fonction de l'intensité lumineuse incidente. Nous rapportons ici plus particulièrement le cas de transitions de première espèce avec ou sans hystérèse en fonction de l'intensité incidente, car du point de vue expérimental, la contrainte lumineuse est particulièrement adaptée à l'étude de l'influence d'un bruit externe. En effet, il est facile de produire une source lumineuse fluctuant sur une échelle de temps nettement inférieure au temps d'évolution macroscopique du système.

Le dispositif expérimental employé est schématisé figure 1. Il comprend :

— une source de lumière blanche S;

— une paire de polariseurs P permettant un réglage de l'intensité lumineuse incidente;

— un générateur de bruit B constitué d'une boîte contenant des billes de polystyrène agitées par un flux d'air turbulent. Ce dispositif permet d'obtenir un bruit gaussien d'une variance relative de l'ordre de 13 %. La corrélation temporelle mesurée de l'intensité lumineuse sortante décroît exponentiellement avec un temps caractéristique de l'ordre de 0,05 s;

— un détecteur D permet de contrôler et mesurer l'intensité lumineuse sortant du générateur de bruit B;

— R est le réacteur chimique continu thermorégulé. Il est équipé d'une paire de fenêtres planes permettant une mesure de la densité optique de la solution;

— un jeu de lentilles adéquat est utilisé pour focaliser le faisceau lumineux dans la boîte B et dans le réacteur R.

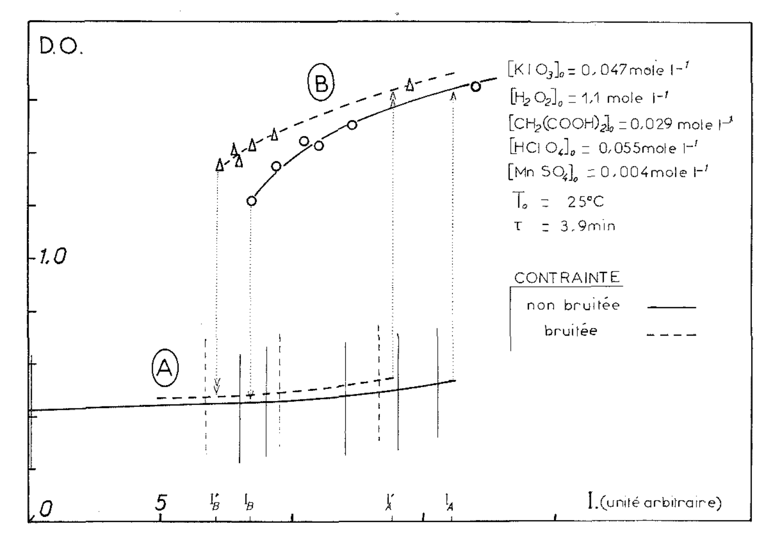


Fig. 2

Résultats expérimentaux. — Les figures 2, 3 et 4 présentent l'évolution d'une zone de bistatilité entre un état oscillant A (les traits verticaux figurent l'amplitude des oscillations) et un état non oscillant B en fonction de l'intensité lumineuse incidente I (I donnée en unités arbitraires) pour différentes valeurs des contraintes $[CH_2(COOH)_2]_0$, et du temps de renouvellement τ du réacteur; toutes les autres contraintes étant maintenues constantes aux valeurs indiquées dans la figure 2 (on note $[A_i]_0$ la concentration des espèces chimiques A_i entrant dans le réacteur, après mélange, et avant toute réaction). Les états sont caractérisés par leur densité optique à 460 nm (maximum d'absorption de I_2 espèce intermédiaire de la réaction). Les courbes en trait plein correspondent aux expériences effectuées avec une intensité lumineuse non bruitée. La figure 2 présente un large domaine de bistatilité, compris entre I_B et I_A valeurs de I pour lesquelles on observe des transitions par variation de contrainte respectivement de l'état stationnaire B vers l'état oscillant A et de la transition inverse. L'expérience (*fig.* 2) correspond dans l'espace des contraintes à une situation loin du point critique de bistatilité ou la transition devient renversable par disparition de l'hystérèse. La figure 3 montre une approche de ce point critique qui se traduit par un rétrécissement

de la zone de recouvrement entre les états A et B en fonction de I. La figure 4 correspond à une situation au-delà du point critique de bistatilité. Nous n'observons plus deux états stables différents pour un même ensemble des valeurs des contraintes. La transition entre les états oscillants simples A et l'état non oscillant B en fonction de I se produit par l'intermédiaire d'une zone étroite d'oscillation complexe C présentant des variations très importantes de la densité optique. Cette transition contrairement aux autres cas de figures 2 et 3 est renversable.

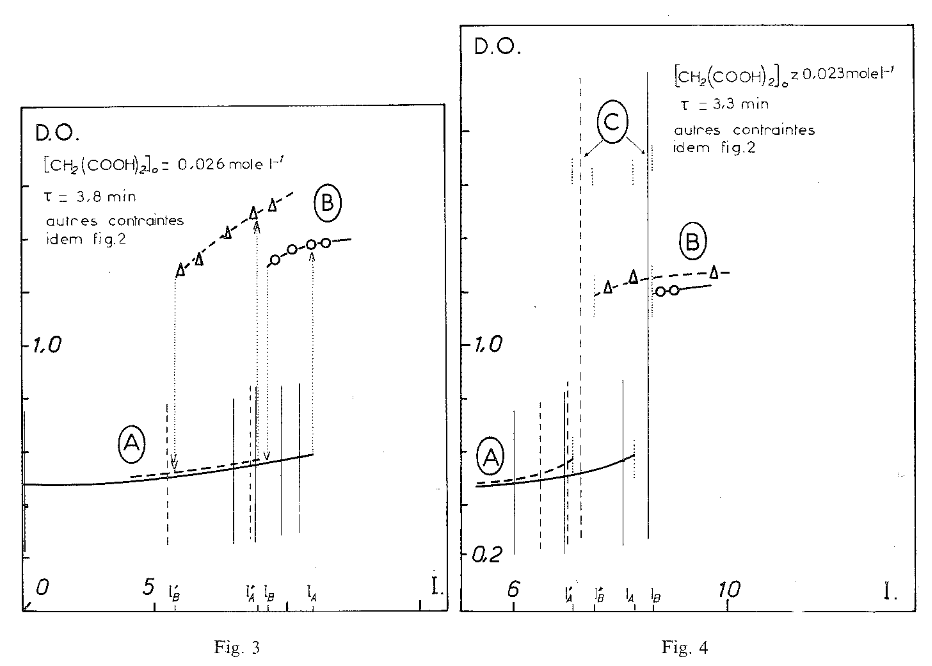


Fig. 3

Fig. 4

Les mêmes expériences ont été effectuées en fonction d'une intensité lumineuse bruitée. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes en traits discontinus dans les figures 2, 3 et 4. Dans ce cas, l'intensité I correspond à la valeur moyenne de la contrainte lumineuse. On constate que d'une façon générale, les phénomènes de transition sont tous décalés, dans ce cas, vers les faibles intensités lumineuses. Si d'une expérience à l'autre, le décalage des transitions spontanées des états A aux états B reste presque constant à l'approche du point critique de bistabilité (*fig.* 2 et 3) par contre, celui des transitions inverses augmente sensiblement. On constatera de plus dans la figure 3, que les domaines de bistabilité relatifs à une intensité bruitée et à une intensité non bruitée sont disjoints entre ces deux zones, c'est-à-dire pour des valeurs de I comprises entre I'_A et I_B on peut induire une transition entre les états A et B par le bruit externe. Ce phénomène est plus clairement mis en évidence dans le cas de l'expérience rapportée figure 4. Pour des intensités comprises entre I'_B et I_A ou seul l'état A subsiste en l'absence de bruit et seul B en sa présence, nous avons provoqué une transition entre les états A et B en bruitant l'intensité.

Les résultats de ces expériences confirment donc l'importance que peut revêtir le bruit externe sur le comportement macroscopique des systèmes physicochimiques. Le bon accord qualitatif entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux constitue un encou-

ragement au développement des études théoriques dans ce domaine et un support aux idéalisations utilisées [(1), (2)].

L'étude de l'influence de contraintes bruitées sur différents autres types de transitions est actuellement en cours.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) W. HORSTHEMKE et M. MALEK-MANSOUR, *Z. Physik*, B 24, 1976, p. 307.

(2) W. HORSTHEMKE et R. LEFEVER, *Phys. Lett.*, 64 A, 1977, p. 19; I. ARNOLD, W. HORSTHEMKE et R. LEFEVER, *Z. Physik*, B 29, 1978, p. 367.

(3) S. KABASHIMA, S. KOGUE, T. KAWAHUBO et T. OBADA, *J. Phys. Soc. Japan* (à paraître).

(4) T. S. BRIGGS et W. C. RAUSCHER., *J. Chem. Ed.*, 50, 1973, p. 496.

(5) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

(6) P. DE KEPPER, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 25; P. DE KEPPER, A. PACAULT et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 199.

(7) P. DE KEPPER et A. PACAULT, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 437.

P. D. K. : *Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire*, 33405 *Talence*;
W. H. : *Service de Chimie physique-II, Université libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermique de la vermiculite magnésienne de Prayssac échangée au* Ni^{2+}. Note (*) de **Mahendra Patel, Maggy Kermarec, Paul Rabette** et **Henri Pezerat,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'évolution thermique de la vermiculite magnésienne de Prayssac a été effectuée et les différentes phases obtenues caractérisées. Nous avons comparé son comportement à celui de la vermiculite obtenue lorsque tous les cations Mg^{2+} de la couche interfoliaire sont remplacés par des cations Ni^{2+}.

Thermal evolution of Prayssac magnesium vermiculite has been carried out and the different phases obtained have been characterised. We have compared it's behaviour with the vermiculite obtained by the complete replacement of interlayer Mg^{2+} *by* Ni^{2+} *cations.*

L'étude thermique des vermiculites naturelles magnésiennes conduisant à la déshydratation de la couche interfoliaire et à la déshydroxylation des feuillets, a fait l'objet d'un nombre important de publications [(1)-(7)]. La caractérisation des différentes phases obtenues au cours de la déshydratation à 25°C de la couche interfoliaire a été effectuée récemment par diffraction des rayons X [(8)-(10)] et les modes d'empilement précisés pour les hydrates à « 2 couches » (V_I et V_{VII}) et « 1 couche » (V_e).

Il n'existe à notre connaissance aucune publication concernant l'étude thermique de la vermiculite de Prayssac échangée au nickel. Nous rapportons ici les résultats concernant l'évolution thermique et la caractérisation par rayons X et infrarouge des différentes phases obtenues à partir de la vermiculite de Prayssac échangée au Ni^{2+}, comparées aux phases obtenues à partir de la vermiculite de Prayssac magnésienne naturelle.

Sur la figure 1, nous avons porté les courbes d'analyse thermogravimétrique d'une vermiculite magnésienne de Prayssac et celle échangée au Ni^{2+}. Les pertes de masse sont observées en fonction de la température.

Sur ces courbes sont superposées les courbes d'analyse thermique différentielle. Avant de discuter des résultats il faut noter que les vitesses de chauffage ne sont pas les mêmes pour l'ATD (600°C/h) et pour l'ATG (150°C/h), de même que l'atmosphère dans laquelle se déroulent les analyses : sous vide pour l'ATG et sous air pour l'ATD. En conséquence les points remarquables correspondant aux mêmes phénomènes chimiques seront observés à des températures différentes sur les deux types de courbes.

Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent la présence de deux pics endothermiques. L'épaulement également endothermique observé vers 80°C est attribué au changement de structure de l'hydrate à deux couches dont le mode d'empilement initial V_I se transforme en V_{VII} (8). Le premier pic endothermique dont le maximum se situe vers 150°C correspond au passage de l'hydrate à deux couches à l'hydrate à une couche. Ce passage peut être obtenu par désorption sous vide pendant quelques heures à 25°C. Le second pic endothermique dont le maximum est observé vers 240°C, correspond au passage de l'hydrate à une couche à l'état « zéro couche ».

Il est vraisemblable que ce pic endothermique représente le départ de la majeure partie de l'eau de l'hydrate à une couche.

La déshydroxylation se manifeste par un pic endothermique de faible intensité dont le maximum se situe vers 570°C et correspond au départ de la majeure partie des hydroxyles structuraux. Cette déshydroxylation s'accompagne d'un changement de structure ainsi que le montre l'étude en diffraction des rayons X.

Sur les courbes ATG, la rupture de pente observée à 450°C pour les deux vermiculites montre que la majeure partie de la déshydroxylation a lieu entre 450 et 550°C. Les paliers

ne sont pas nets car le passage de l'hydrate à une couche au zéro couche et la déshydroxylation correspondent à un phénomène continu avec un certain recouvrement des domaines ([11]).

Vers 850°C a lieu le départ des derniers groupes hydroxyle. Celui-ci se traduit par la présence d'un très petit pic endothermique suivi d'un accident exothermique correspondant à la disparition de la structure feuilletée et à la cristallisation des oxydes résiduels.

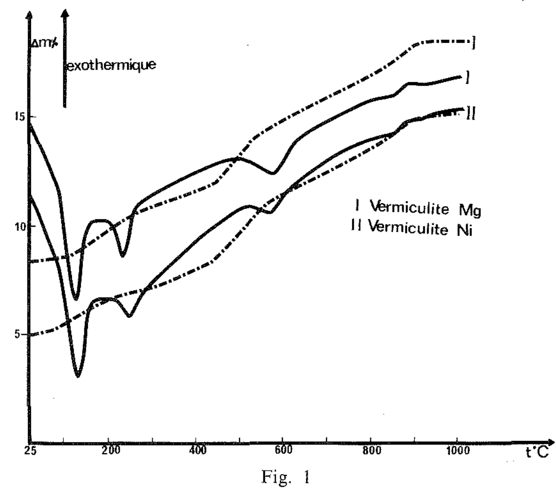


Fig. 1

Nous avons suivi parallèlement les différents modes d'empilement obtenus au cours des différents stades de déshydratation et déshydroxylation. Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les échantillons traités thermiquement sous vide et examinés *in situ*.

TABLEAU

Examen de la vermiculite de Prayssac avant et après traitement thermique sous vide

Cations interfoliaires	Température de traitement (°C)	Mode d'empilement	État d'hydratation	d_{001} (Å)
Ni^{2+} ou Mg^{2+}	avant traitement	V_I	2 couches	14,4
Ni^{2+}	25	V_e	1 couche	11,8
Ni^{2+}	310	1 M	0 couche	10,2
Ni^{2+}	360-460	V_y		9,1

Le passage au stade d'hydratation le plus faible (zéro couche) est difficile car les cations Ni^{2+} interfoliaires ont tendance à conserver quelques molécules d'eau. A 310°C on obtient un cliché proche de celui donné par la structure 1 M dans laquelle les cavités pseudo-hexagonales des feuillets se trouvent face à face. Chacune de ces cavités peut piéger une molécule d'eau et l'on peut supposer en fonction de la température l'équilibre suivant :

$$Ni^{2+}(H_2O) \rightleftarrows Ni^{2+} + H_2O.$$

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (*fig.* 2) confirment cette hypothèse. En effet, le spectre de l'échantillon traité sous vide à 300°C montre la présence de molécules d'eau résiduelles par l'existence d'une bande et d'un épaulement vers 3 600 et 3 400 cm^{-1}.

A partir de 340°C, on voit apparaître une nouvelle phase que nous avons appelée V_y. Elle est principalement caractérisée par les réflexions 001, 003 et la série 20 l. Cette phase non-gonflante qui se forme après le départ d'une fraction des groupes OH, reste stable même à 460°C sous vide. Elle correspond à la soudure des feuillets et à une transformation structurale irréversible de la vermiculite, alors que les phases V_e et 1M conduisent après réhydratation à la phase initiale V_I correspondant à l'état hydraté à deux couches.

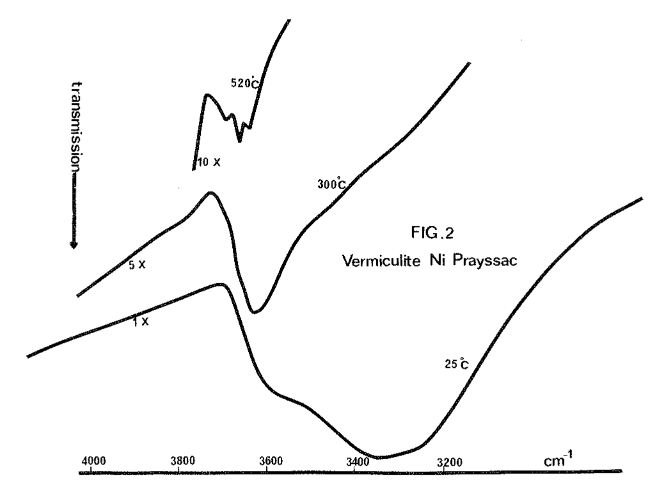


Fig. 2

Dans le domaine d'existence de la phase V_y, le spectre infrarouge montre la présence de trois groupes hydroxyle structuraux résiduels.

En conclusion, la vermiculite de Prayssac échangée au Ni^{2+} se comporte thermiquement de façon analogue à la vermiculite magnésienne de Prayssac.

On passe de façon réversible de l'hydrate à 2 couches à l'état zéro couche qui ne correspond pas à un état complètement déshydraté. La déshydroxylation même partielle entraîne une transformation structurale irréversible de la vermiculite.

(*) Séance du 2 octobre 1978.

(¹) P. Kresten et G. Berggren, *Thermochim. Acta*, 23, 1978, p. 171.
(²) I. Barshad, *Amer. Miner.*, 33, 1948, p. 665.
(³) G. F. Walker, *Clays Clay Miner.*, 4, 1956, p. 101.
(⁴) J. Keay et A. Wild, *Clay Miner. Bull.*, 4, 1961, p. 222.
(⁵) T. D. Thomson, A. Wentworth Sally et G. W. Brindley, *Clay Miner.*, 7, 1967, p. 43.
(⁶) L. André, *Thèse*, Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1972.
(⁷) M. Gonzalez Fernandez, *Thèse*, Madrid, 1977.
(⁸) C. de La Calle, H. Suquet, J. Dubernat et H. Pezerat, *Clay Miner.*, 13, 1978 (sous presse).
(⁹) C. de La Calle, H. Pezerat, M. Gasperin, *J. Phys.*, 38, 1977, C 7, p. 128.
(¹⁰) H. Suquet, *Thèse*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1978.
(¹¹) J. J. Fripiat, Chaussidon et R. Touilaux, *J. Chem. Phys.*, 64, 1960, p. 1234.

Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure, C.N.R.S., E.R. n° 133,
Laboratoire de Chimie des Solides,
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, *place Jussieu,* 75230 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale à basse température des trihalogénures* PCl_3 (133K), PBr_3 (193K) *et* $AsCl_3$ (253K). Note (*) de **Renée Enjalbert** et **Jean Galy,** présentée par M. Fernand Gallais.

PCl_3, PBr_3 et $AsCl_3$ cristallisent dans le système orthorhombique. Les structures cristallines des deux halogénures de phosphore peuvent être décrites avec le groupe spatial P *n m a*, $AsCl_3$ avec P 2_1 2_1 2_1. L'empilement des molécules MX_3 dans les deux types de réseau conduit pour les éléments M porteurs de doublet électronique à deux types de polyèdres de coordination : trigonal bicappé (CN = 8) pour PCl_3 et PBr_3 et trigonal tricappé (CN = 9) pour $AsCl_3$.

PCl_3 *and* PBr_3 *crystallize in the orthorhombic system, space group* P *n m a. The phosphorus atoms with their lone pairs are surrounded by a bicapped trigonal prism of halogens.* $AsCl_3$ *has a different structure (orthorhombic, space group* P 2_1 2_1 2_1*); the arsenic atom and the lone pair being inserted in a tricapped trigonal prism of chlorine atoms.*

Les structures connues des trichlorures et tribromures des éléments de la colonne VA peuvent se classer en deux familles, toutes deux appartenant au système orthorhombique, mais de groupes spatiaux différents : NCl_3, $SbCl_3$ ([1]), $SbBr_3\,\beta$, $BiCl_3$ et $BiBr_3$ appartiennent au groupe P*nma*, le groupe P$2_1 2_1 2_1$ régissant la symétrie des réseaux $AsBr_3$ et $SbBr_3\,\alpha$. Dans cette classification, incomplète, le changement de groupe spatial semble s'effectuer au niveau de l'arsenic ($AsBr_3$). Pour mieux appréhender l'influence stéréochimique de la paire non liée ([2]) en fonction de l'élément de la colonne VA, nous avons été amenés à compléter les données structurales relatives à l'état solide de quelques trihalogénures et notamment de PCl_3, PBr_3 et $AsCl_3$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les trihalogénures, liquides, sont introduits dans des capillaires de Lindemann sous atmosphère d'argon. La germination et la croissance des monocristaux sont réalisés *in situ* sur diffractomètre automatique « CAD4-Nonius »; le dispositif spécialement adapté ([3]) à cet effet combine les techniques de refroidissement par jet d'azote et de réchauffement par une spire chauffante s'apparentant ainsi à un appareil de cristallogenèse par zone fondue. Les données ont été recueillies pour la radiation K_α du molybdène. Les structures cristallines de PBr_3 et $AsCl_3$ sont déterminées par la méthode de Patterson et affinées par la technique des moindres carrés. Dans le cas de PCl_3, la qualité médiocre du cristal obtenu n'a pas permis d'en effectuer la détermination structurale.

TABLEAU I

	PCl_3	PBr_3	$AsCl_3$
Température de fusion...	161 K (−112°C)	233 K (−40°C)	264,5 K (−8,5°C)
Système................	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe spatial..........	P *n m a*	P *n m a*	P 2_1 2_1 2_1
Paramètres de la maille cristalline (Å).........	a = 8,15 (7) b = 9,41 (8) c = 6,09 (4) à T = 133 K	a = 8,014 (4) b = 10,026 (8) c = 6,444 (4) à T = 193 K	a = 9,466 (3) b = 11,335 (3) c = 4,289 (2) à T = 253 K
ρ_X (g/cm³).............	1,96	3,47	2,62
Facteur de fiabilité......	-	R = 0,034 pour 366 réflexions *h k l*	R = 0,036 pour 682 réflexions *h k l*

RÉSULTATS. — Dans le tableau I sont regroupées les données cristallographiques concernant PCl_3, PBr_3 et $AsCl_3$. Quelques données de résonance quadripolaire nucléaire permettent, dans le cas de PBr_3 et PCl_3, de retenir sans ambiguïté le groupe centrosymétrique P*nma* (tableau II). En effet, l'existence de deux signaux dans le rapport 2 : 1 correspondants aux atomes d'halogènes traduit la symétrie entraînée par un miroir plan.

TABLEAU II

Fréquences RQN (MHz) 77 K.	ν^{35} Cl PCl_3	26,208	ν^{79} Br PBr_3	218,635	ν^{35} Cl $AsCl_3$	24,960
		26,104		220,575		25,058
						25,406

DESCRIPTION ET DISCUSSION DES STRUCTURES. — Les trihalogénures PBr_3 et $AsCl_3$ apparaissent sous forme d'entités moléculaires MX_3 où l'élément M (phosphore ou arsenic) se trouve lié à trois atomes X (brome ou chlore) formant ainsi une pyramide trigonale. Le doublet électronique E de l'élément M complète l'entité en se plaçant à l'apex d'un tétraèdre MX_3E. Il faut noter que dans les deux familles structurales P*nma* (PCl_3 et PBr_3) et $P2_12_12_1$ ($AsCl_3$), les entités moléculaires s'empilent de manière totalement différente, ceci correspondant à deux types d'environnement de l'atome M et de son doublet E représentés sur la figure. En effet, le phosphore et son doublet se trouvent à l'intérieur d'un prisme trigonal bicappé aux sommets duquel sont placés les halogènes (coordinence 8), alors que l'arsenic et son doublet se situent dans un prisme trigonal tricappé (coordinence 9).

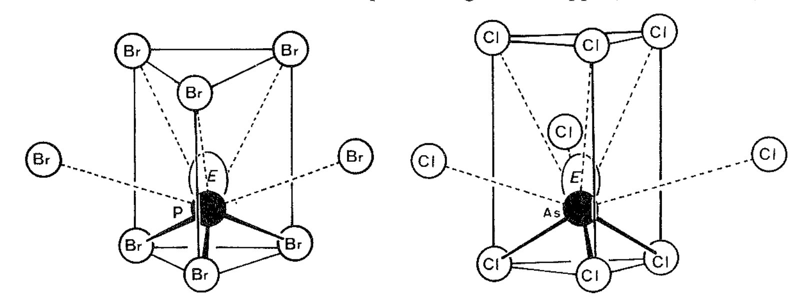


TABLEAU III

Molécule	M-X (Å)	X-M-X (°)	Méthode
PBr_3	2,20	101	d. e. et m. o.
	2,213	100,5	RX
$AsCl_3$	2,161	98,7	m. o.
	2,166	97,7	RX

Les valeurs des longueurs des liaisons covalentes M–X et celles des angles X–M–X sont en bon accord avec les résultats des études par micro-ondes (m. o.) et par diffraction électronique (d. e.) des molécules MX_3 en phase vapeur (tableau III).

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(¹) I. LINDQVIST et A. NIGGLI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 345.
(²) J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON et A. ASTRÖM, *J. Solid State Chemistry*, 13, 1975, p. 142.
(³) G. FAUVET, *Thèse de 3ᵉ Cycle*, Université de Clermont-Ferrand, n° 524, 1977.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur le diborure-dicarbure de calcium.* Note (*) de **Thierry Bréant, Daniel Pensec, Joseph Bauer** et **Jean Debuigne,** présentée par M. Fernand Gallais.

Le diborure-dicarbure de calcium a été préparé en réacteur scellé. Sa structure a été déterminée. Elle est isotype du LaB_2C_2.

The identification and characterization of calcium diboride-dicarbide has been established by X-ray diffraction analysis. CaB_2C_2 *has the same crystal structure as the* LnB_2C_2 *phases.*

Dans tous les systèmes terres rares-bore-carbone (ainsi que dans le ternaire yttrium-bore-carbone) il apparaît une phase LnB_2C_2 [(1), (2), (3)].

La structure de ces phases dérive de celle des hexaborures, de type CaB_6, en supprimant les sommets des octaèdres de bore et en remplaçant deux atomes de bore par deux de carbone. Les atomes de bore et de carbone forment alors des feuillets plans entre lesquels s'insèrent les atomes de métal.

Pour déterminer l'arrangement ordonné des atomes de bore et de carbone dans ces feuillets plans, différentes propositions ont été faites par Smith et Gilles (1) et par Bauer et Nowotny (4). Une étude sur un monocristal de LaB_2C_2 (5) a confirmé l'hypothèse émise par Bauer et Nowotny, suivant laquelle l'arrangement ordonné du bore et du carbone est constitué d'un empilement de feuillets plans composés d'hétérocycles losangés et octogonaux. Les feuillets plans successifs se déduisent les uns des autres par rotation de 90°.

L'existence de CaB_2C_2 était prévisible pour les deux raisons suivantes : (*a*) l'hexaborure de calcium étant isotype des hexaborures de terres rares, la structure de CaB_2C_2 peut se déduire de celle de CaB_6 de la même façon que les structures des LnB_2C_2 se déduisent de celles des LnB_6; (*b*) les feuillets d'éléments non métalliques admettent l'insertion de cations divalents comme le montre l'existence de la phase YbB_2C_2.

MÉTHODES DE PRÉPARATION. — Les échantillons ont été préparés par synthèse directe à partir des éléments. Les mélanges de poudres de composition comprenant respectivement 33,3 atomes pour 100 de calcium, de bore et de carbone, sont pastillées à froid en cylindres de 8 mm de diamètre ($m \simeq 0,5$ g) et frittées à 1 000°C dans une enceinte étanche pendant 6 jours.

La synthèse a été effectuée en présence d'un excès de calcium, de manière à ce que la pression de calcium dans la phase vapeur soit toujours égale à la tension de vapeur saturante du métal à la température considérée.

La pureté des produits commerciaux utilisés est : calcium à 99 %, bore à 99,5 %, carbone à 99,9 %.

Les échantillons ont été examinés par diffraction de rayons X dans une chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm de diamètre (l'échantillon est placé dans un tube de Lindemann scellé, de façon à s'affranchir de l'hydrolyse très rapide provoquée par l'humidité de l'air).

RÉSULTATS. — Les diagrammes Debye-Scherrer révèlent une structure quadratique avec une séquence de raies identique à celle des LnB_2C_2.

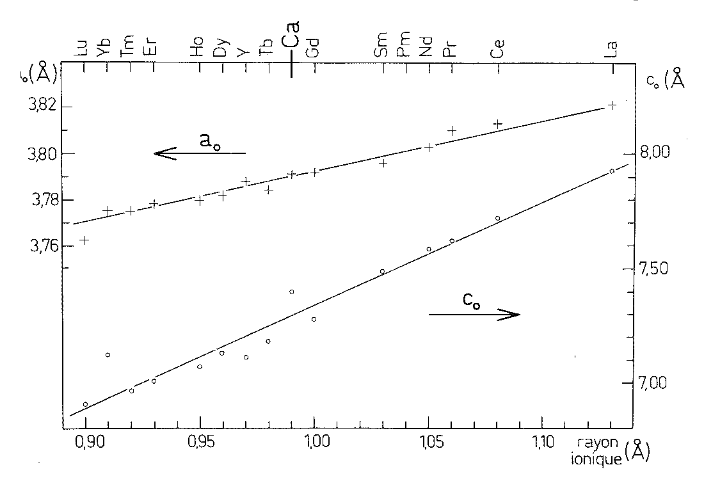
L'exploitation du diagramme à l'aide du programme de J. Gvildys avec la correction de Bradley et Jay donne les valeurs des paramètres suivants :

$a = 3,792\,1 \pm 0,000\,3$ Å; $c = 7,396\,6 \pm 0,000\,5$ Å.

Le diagramme ci-dessous donne les paramètres des LnB_2C_2 en fonction des rayons ioniques trivalents (divalent pour le calcium). Nous avons reporté les paramètres du CaB_2C_2 en prenant comme rayon ionique du calcium la valeur 0,99 Å.

Le paramètre a_0 de CaB_2C_2 se situe normalement sur la ligne de variation linéaire des paramètres a_0 tandis que C_0 a une valeur plus élevée que celle de ses voisins. Ce comportement s'explique, comme pour l'ytterbium, par la valence 2 du calcium.

Dans ces structures, le paramètre a_0 est déterminé par le réseau rigide bore-carbone. La variation suivant a est donc très faible : environ 1 % pour les 14 structures actuellement connues. Le paramètre c_0 dépend de la taille des atomes métalliques situés entre les feuillets non métalliques. Il en résulte une possibilité plus grande de variation du paramètre c.



Le calcul des intensités des raies de diffraction a été effectué à l'aide du programme Fortran de K. Yvon, W. Jeitschko et E. Parthé. Les positions des atomes utilisées pour le calcul sont celles données par O. Bars (5) pour LaB_2C_2. Les intensités calculées sur cette base sont en excellent accord avec celles observées, comme le montre le tableau.

Ces observations concernant les paramètres et le bon accord entre les intensités calculées et estimées, nous permettent de conclure que la structure de CaB_2C_2 est isotype de celle des LnB_2C_2.

Le groupe spatial est $P\bar{4}2c - D_{2d}^2$ (n° 112). Les atomes occupent les positions suivantes :

2 Ca en 2 (e) (0, 0, 0); 4 B en 4 (h) (1/2, y, 1/4); $y = 0{,}226$; 4 C en 4 (i) (x, 1/2, 1/4); $x = 0{,}173$.

Les distances et les angles interatomiques calculés sont :

Ca – B = 2,78 Å; Ca – C = 2,72 Å; B – C = 1,71 Å; B – B = 1,61 Å; C – C = 1,31 Å; $\widehat{CBC} = 130°$; $\widehat{BCC} = 140°$.

La masse spécifique calculée vaut : ρ_c, 2,624 g/cm³.

De façon à alléger le tableau, nous n'avons pas fait figurer les raies ayant un indice l impair. Ces raies proviennent de la rotation de 90° des feuillets plans. La faible différence des facteurs de diffusion atomique du bore et du carbone explique leur intensité très faible. Excepté la raie (101), les intensités calculées des raies de surstructure sont inférieures à 0,1 et donc non observables sur un film Debye-Scherrer. Malgré une intensité calculée de 3, la raie (101) n'a pas été observée car elle est située dans le domaine d'absorption le plus élevé.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 287 (2 octobre 1978)

TABLEAU

Indexation du diagramme Debye-Scherrer de CaB_2C_2 (CuK_{α} = 1,541 78 Å, CuK_{α_1} = 1,540 51 Å)

(h,k,l)	$\sin^2\theta.10^3$ (mesuré)	$\sin^2\theta.10^3$ (calculé)	I (évaluée)	I (calculée)	(h,k,l)	$\sin^2\theta.10^3$ (mesuré)	$\sin^2\theta.10^3$ (calculé)	I (évaluée)	I (calculée)
100	41,4	41,3	f.m.	35	206	556,4	556,3	tttf	2
002	n.o.	43,4	n.o.	0	322	580,2	580,7	tf	5
110	83,2	82,6	f.	15	314	587,5	587,1	tf	7
102	85,1	84,8	F	100	216	597,0	597,7	tttf	2
112	126,3	126,1	m	52	400	659,8	660,1	tttf	2,5
200	165,4	165,3	f	12	008	693,7	694,0	tttf	2
004	174,5	173,8	f	15	410	701,3	701,4	tttf	3
210	206,1	206,6	m	27	402	n.o.	703,5	n.o.	0,5
202	208,2	208,7	f	11	324	710,1	709,9	ttf	5
104	215,7	215,1	t.f.	7	226	720,7	720,5	tf	6
212	250,4	250,1	t.f.	7	108	734,7	735,3	trace	1
114	256,8	256,5	t.f.	5	330	743,5	742,6	ttf	3
220	n.o.	330,6	n.o.	0,5	412	744,7	744,8	ttf	5
204	338,9	339,1	t.f.	6	306	761,6	761,7	tf	7
300	n.o.	371,9	n.o.	0	118	776,3	776,6	trace	1
222	374,1	374,1	f	11	332	n.o.	786,0	n.o.	0,5
214	381,3	380,4	f	17	316	803,0	802,9	tttf	4
006	n.o.	391,0	n.o.	0	420	n.o.	825,2	n.o.	2
310	413,3	413,3	tf	5	404	833,6	833,6	tf	7
302	415,5	415,4	f	10	208	858,8	859,1	tttf	4
106	432,7	432,4	tf	6	422	869,0	868,5	tf	10
312	457,0	456,7	tf	5	414	874,8	874,9	tf	8
116	473,6	473,7	tf	5	218	900,7	900,3	f	16
224	n.o.	500,4	n.o.	0,5	334	916,6	916,2	tf	11
320	537,3	537,2	ttf	3	326	927,1	926,7	tf	9
304	n.o.	545,7	n.o.	0					

CONCLUSION. — Nous avons préparé l'alliage CaB_2C_2 et montré que cette phase possède la même structure que les LnB_2C_2. Avec le CaB_6, le CaB_4 et le CaC_2, la découverte de cette nouvelle phase montre que le calcium a tendance à former avec le bore et le carbone des composés isostructuraux des borures, carbures et borocarbures de terres rares.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) P. K. SMITH et P. W. GILLES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 375.
(2) P. C. NORDINE, G. S. SMITH et G. JOHNSON, Laurence Radiation Laboratory, report n° VCRL-12205, Levermere, California, 1964.
(3) J. BAUER et J. DEBUIGNE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1271.
(4) J. BAUER et M. NOWOTNY, *M. H. Chem.*, 102, 1971, p. 1129.
(5) O. BARS, *Thèse*, Univerité de Rennes, 1977.

Laboratoire de Métallurgie et Physicochimie des Matériaux,
I.N.S.A., B. P. n° 14 A, 35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexation des ions plomb* (II) *par l'acide pyridine-carboxylique*-2. Note (*) de **Yesr Khayat, Monique Cromer-Morin** et **Jean-Pierre Scharff**, transmise par M. Georges Champetier.

La chélation des ions plomb (II) par l'acide pyridinecarboxylique-2 (HA), est étudiée par des méthodes protométriques à 25°C en milieu $NaNO_3$ 0,5 M et $NaClO_4$ 1 M. Seuls les deux complexes PbA^+ et PbA_2 ont été détectés et leurs constantes de stabilité ionique successives calculées et affinées : $\log K_1 = 4{,}19$; $\log K_2 = 3{,}00$ ($NaNO_3$; 0,5 M) et $\log K_1 = 4{,}57$; $\log K_2 = 3{,}36$ ($NaClO_4$ 1 M).

The formation of complexes between lead (II) *ions and pyridine-2-carboxylic acid (picolinic acid* HA) *has been studied by a pHmetric method at* 25°C *using* 0,5 M $NaNO_3$ *and* 1 M $NaClO_4$ *as supporting electrolyte. The stepwise stability constants of the two species* PbA^+ *and* PbA_2 *are computed and refined. The results are:* $\log K_1 = 4{,}19$; $\log K_2 = 3{,}00$ ($NaNO_3$ 0,5 M) *and* $\log K_1 = 4{,}57$; $\log K_2 = 3{,}36$ ($NaClO_4$ 1 M). *We were not able to prove the existence of the complex* PbA_3^- *previously reported with considerable discrepancy in the value of* K_3. *The lead* (II) *ion is expected to be coordinated with a tetrahedral structure by the bidentate ligand picolinic acid.*

Des résultats contradictoires ont été obtenus par différents auteurs concernant la nature et la stabilité ionique $K_r = [MA_r]/[MA_{r-1}].a$ des complexes formés par les ions plomb (II) avec l'acide pyridinecarboxylique-2 (HA). La plupart des travaux antérieurs ont été réalisés en milieu nitrique (bien que l'existence de complexes Pb $(NO_3)_r^{2-r}$ ait été établie [(1), (2)] principalement à l'aide de méthodes potentiométriques [(3) à (6)] ou polarographiques [(7), (8)].

Comme le montre le tableau, des travaux très divergents, utilisant la même méthode de traitement des données polarographiques de Deford et Hume, ont été de nouveau effectués plus récemment en milieu de force ionique molaire maintenue constante par du perchlorate de sodium, d'une part par Ringen et Kirby (9) et d'autre part par Jain, Prakash et Bhasin (10).

Nous avons donc repris cette étude par protométrie associée à un traitement sur ordinateur des données expérimentales au moyen de deux méthodes de calcul indépendantes.

Nous ne détaillerons pas le principe des déterminations protométriques déjà décrit (11). Toutes les mesures furent effectuées sous atmosphère d'azote, à la température de 25 ± 0,1°C, soit en milieu de force ionique 0,5 M ($NaNO_3$ « p. a. »), soit en milieu de force ionique 1 M ($NaClO_4$ « p. a. »). L'acide pyridinecarboxylique-2 « purum » a été recristallisé. Les solutions de nitrate de plomb (II) « p. a. » et de perchlorate de plomb (II) « purum » ont été titrées par l'EDTA à pH $\simeq$ 5,6 (hexaméthylène-tétramine) avec l'orangé de xylénol comme indicateur.

Résultats expérimentaux. — Les constantes de dissociation protoniques de l'acide pyridinecarboxylique-2 ont déjà été déterminées par l'un de nous (12) en milieu $NaNO_3$ 0,5 M : $pK_{H_1} = 5{,}18$; $pK_{H_2} = 0{,}87$. Par contre en milieu $NaClO_4$ 1 M, nous avons obtenu ces constantes par titrage par la soude ou l'acide perchlorique de solutions $1{,}150.10^{-2}$ M; 1,998 et $2{,}381.10^{-2}$ M en acide pyridinecarboxylique-2. Le tracé de la courbe $\overline{q}_0 = f(-\log h)$ (*fig.* 1) où $\overline{q}_0$ représente le nombre moyen de protons fixés par mole de coordinat et son exploitation conduisent à $pK_{H_1} = 5{,}41$; $pK_{H_2} = 0{,}86$.

En ce qui concerne la détermination des constantes de stabilité des complexes formés dans le système Pb (II)-HA, nous avons neutralisé par la soude des solutions contenant

l'acide pyridinecarboxylique-2 et les ions Pb (II) avec différents rapports $R = C_A/C_M$ (concentrations totales des réactifs) ainsi qu'une concentration de l'ordre de 10^{-2} M en acide nitrique ou perchlorique. A titre d'exemple, en milieu $NaClO_4$ M, nous avons examiné les rapports suivants (avec $[HClO_4]_T = 1{,}009.10^{-2}$ M :

$R = 3{,}3$: $C_A = 1{,}998.10^{-2}$ M; $C_M = 6{,}114.10^{-3}$ M;
$R = 5$: $C_A = 1{,}998.10^{-2}$ M; $C_M = 4{,}076.10^{-3}$ M;
$R = 6$: $C_A = 2{,}397.10^{-2}$ M; $C_M = 4{,}076.10^{-3}$ M;
$R = 10$: $C_A = 1{,}998.10^{-2}$ M; $C_M = 2{,}038.10^{-3}$ M.

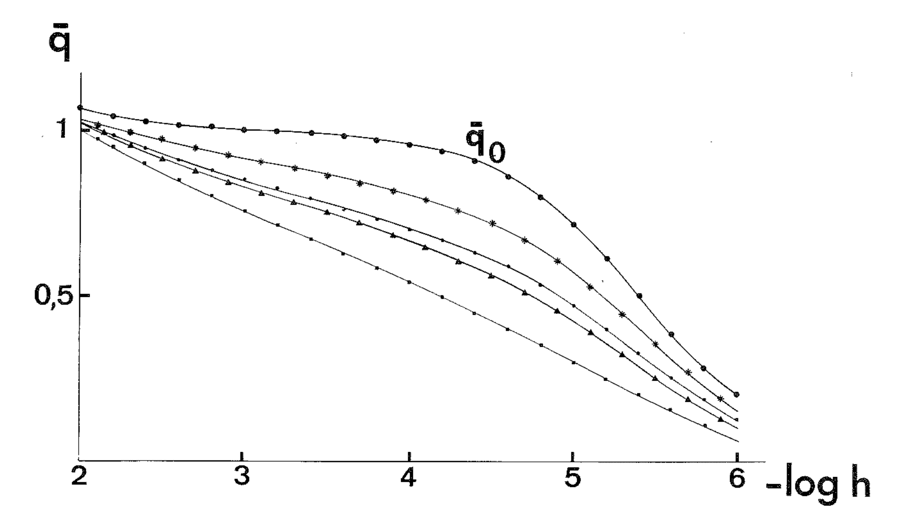


Fig. 1. — Courbes $\bar{q} = f(-\log h)$ du système Pb (II)-acide pyridinecarboxylique-2 ($NaClO_4$ M); (—) courbes expérimentales; (*) R = 10; (●) R = 6; (▲) R = 5; (■) R = 3,3; $\bar{q}_0$: courbe de formation du système H-A.

La première méthode d'exploitation consiste à calculer le nombre moyen de coordinats fixés par atome métallique ($\bar{r}$) et la concentration en coordinat libre (a). Dans les deux cas, les données $\bar{r} = f(-\log a)$ correspondant aux différents rapports R étudiés conduisent à des courbes de formation confondues (*fig.* 2) avec des valeurs de $\bar{r}$ ne dépassant pas 2 ce qui indique la formation des seules espèces mononucléaires PbA^+ et PbA_2. L'ensemble des

Tableau

Conditions	Références	log K_1	log K_2	log K_3
KNO_3 0,1 M; 25°C....	[3]	4,82	3,06	–
KNO_3 1 M; 20°C......	[15]	4,5	2,8	–
$NaNO_3$ 0,1 M; 20°C...	[4]	4,58	3,34	–
$NaNO_3 \to 0$; 20°C......	[15]	4,97	3,82	2,81
$KCl \to 0$; 25°C.........	[5]	5,07	3,50	–
$NaClO_4$ 1 M..........	[9]	4,48	3,30	0,90
$NaClO_4$ 1 M; 30°C.....	[10]	5,70	1,78	0,88
$NaClO_4$ 1 M; 25°C.....	Nos résultats	4,57 ± 0,01	3,36 ± 0,01	–
$NaNO_3$ 0,5 M; 25°C...	Nos résultats	4,19 ± 0,01	3,00 ± 0,01	–

données $\bar{r}$; $-\log a$ est alors traité par la méthode des moindres carrés. On obtient les résultats suivants :

$NaNO_3$ 0,5 M : $\log K_1 = 4{,}18$; $\log K_2 = 3{,}01$ (après quatre itérations);

$NaClO_4$ 1 M : $\log K_1 = 4{,}57$; $\log K_2 = 3{,}36$ (après trois itérations).

La seconde méthode de calcul consiste à transformer les données expérimentales en courbes normalisées (*fig.* 1) $\bar{q}_{exp} = f(-\log h)$ ($\bar{q}$: nombre moyen de protons fixés par mole de coordinat. Notre programme de calcul [13] permet alors de calculer la valeur $\bar{q}_{calc}$ pour chaque point expérimental moyennant l'introduction de valeurs approchées des constantes de stabilité des différents complexes. L'affinement des constantes est effectué dans un domaine de pH allant environ de 2 à 6 par la méthode du « pit-mapping » [14] qui consiste à rechercher les valeurs de K_1 et K_2 qui minimisent la somme $U = \Sigma(\bar{q}_{exp} - \bar{q}_{calc})^2$. En milieu $NaNO_3$ 0,5 M, on obtient les valeurs $\log K_1 = 4{,}20$ et $\log K_2 = 2{,}99$ qui minimisent la somme U à $2{,}36 . 10^{-3}$ pour 124 couples de données expérimentales.

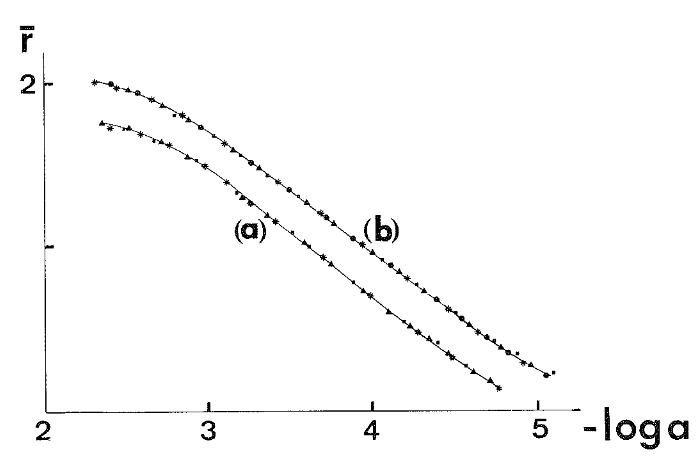


Fig. 2. — Courbes de formation $\bar{r} = f(-\log a)$ du système Pb (II)-acide pyridinecarboxylique-2; (*a*) milieu $NaNO_3$ 0,5 M; (*b*) milieu $NaClO_4$M.

En milieu $NaClO_4$ M, on obtient le minimum de U à $1{,}806 . 10^{-3}$ pour 159 couples de données avec les constantes suivantes : $\log K_1 = 4{,}57$; $\log K_2 = 3{,}36$.

Les deux méthodes de calcul nous conduisent donc à des résultats très concordants rassemblés dans le tableau où nous avons fait figurer les données antérieures.

En conclusion, nous avons détecté uniquement les espèces PbA^+ et PbA_2. Les constantes de stabilité obtenues sont plus importantes en milieu $NaClO_4$ M qu'il est bien entendu préférable d'utiliser comme électrolyte support car l'ion perchlorate est beaucoup moins complexant vis-à-vis des ions plomb (II) que l'ion nitrate ou l'ion chlorure. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Ringen et Kirby [9] en ce qui concerne les valeurs des constantes de stabilité ionique successives K_1 et K_2 et semblent donc montrer le peu de crédibilité des travaux de Jain, Prakash et Bhasin [10]. Par contre nous n'avons pas mis en évidence dans nos conditions expérimentales le complexe PbA_3^- signalé par Thomas [15] et Ringen et Kirby [9] avec une divergence considérable sur la valeur de la constante de stabilité de cette espèce. Il faut remarquer que déjà dans le cas du système Cd (II)-acide pyridinecarboxylique-2, Thomas [15] avait indiqué l'existence d'une espèce CdA_4^{2-} alors que Scharff et Pâris [12]

ont montré que l'espèce la plus condensée était CdA_3^-. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé indirectement lors de travaux plus récents ([16]). Enfin il faut noter que dans un certain nombre de complexes, les ions plomb (II) adoptent une structure tétraédrique ([17]) compatible avec l'existence de PbA^+ et PbA_2 puisque l'acide pyridinecarboxylique-2 est un coordinat bicoordinant.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

([1]) H. M. HERSHENSON, M. E. SMITH et D. N. HUME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 507.
([2]) V. E. MIRONOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 336.
([3]) K. SUZUKI, M. YASUDA et K. YAMASAKI, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 229.
([4]) G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 414.
([5]) P. O. LUMME, *Acta Chem. fenn.*, B 30, 1957, p. 182.
([6]) G. THOMAS et R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 320.
([7]) G. THOMAS et R. A. PÂRIS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1164.
([8]) L. A. MOVCHAN, I. A. SAVICH et A. S.,KUDRYAVTSEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16, 1971, p. 761.
([9]) J. C. RINGEN et R. E. KIRBY, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 36, 1974, p. 201.
([10]) D. S. JAIN, O. PRAKASH et S. K. BHASIN, *J. Electrochem. Soc. India*, 25, 1976, p. 139.
([11]) M. MORIN, M. R. PÂRIS et J. P. SCHARFE, *Anal. Chim. Acta*, 57, 1971, p. 123.
([12]) J. P. SCHARFF et M. R. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3184.
([13]) M. CROMER-MORIN, R. P. MARTIN et J. P. SCHARFF, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1339.
([14]) D. DYRSSEN, N. INGRI et L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 694.
([15]) G. THOMAS, *Thèse*, n° 253, Lyon, 1960.
([16]) J. P. SCHARFF, *Anal. Chim. Acta*, 87, 1976, p. 499.
([17]) D. D. PERRIN et V. S. SHARMA, *J. Chem. Soc.* (A), 1967, p. 724.

U.E.R. de Chimie-Biochimie, Laboratoire de Chimie minérale-I,
Université Claude-Bernard - Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles inorganiques. Étude des cages moléculaires* $S_5N_3(CH_2OH)_3$ *et* $S_4N_4(CH_2OH)_4$. Note (*) de **Henri García-Fernández**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation du composé $S_5N_3(CH_2OH)_3$ 1.3.5 et de son homologue $S_4N_4(CH_2OH)_4$ 1.3.5.7. L'étude par les rayons X des monocristaux de chacun de ces composés révèle que leurs molécules ont la forme d'une cage constituée à sa base par les cycles S_5N_3 et S_4N_4 respectivement et au sommet par les cycles O_3H_3 et O_4H_4, ces deux derniers sont formés par les liaisons hydrogène des groupes OH contigus. Les autres faces de la cage sont dans les deux cas des cycles à 8 chaînons fermés à leur sommet par des liaisons hydrogène. La liaison hydrogène joue donc un rôle de premier plan dans l'architecture de ces deux composés moléculaires. Des molécules de petites tailles telles des molécules de benzène, peuvent loger à l'intérieur de la cage moléculaire où elles restent retenues par des faibles forces intermoléculaires.

$S_5N_3(CH_2OH)_3$ 1,3,5 *and its homolog* $S_4N_4(CH_2OH)_4$ 1,3,5,7 *have been prepared.* X-*ray analysis of single crystals of each compound shows that they have a cage structure whose base is formed by* S_5N_3 *and* S_4N_4 *rings, respectively, and whose summit is formed by* O_3H_3 *and* O_4H_4 *rings, the latter two being formed by hydrogen bonds between adjoining* OH *groups. For both compounds the other cage faces are eight-membered rings closed at their summit by hydrogen bonds. The hydrogen bond thus plays a dominant part in the structure of these compounds. Small-sized molecules, such as benzene, can lodge within the molecular cage where they are retained by small intermolecular forces.*

Dans les thioimines cycliques inorganiques à cycles octogonaux gauches, $S_5(NH)_3$ 1.3.5 et $S_4(NH)_4$ 1.3.5.7 on peut remplacer l'hydrogène mobile des groupes NH par des radicaux les plus variés. Ainsi la réaction entre l'imine $S_5(NH)_3$ et l'aldéhyde formique permet d'obtenir un trialcool primaire cyclique ([1]) d'après le schéma de la figure 1.

Fig. 1

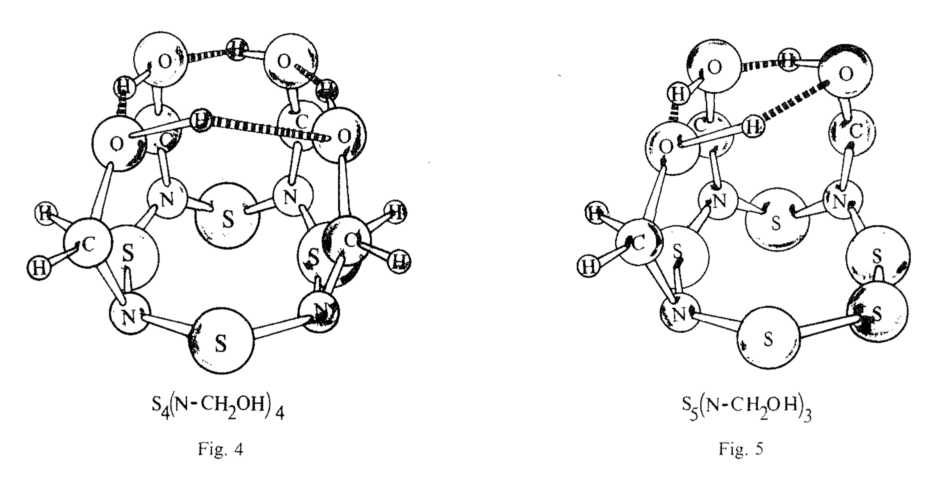
Fig. 2

De même à partir de l'imine $S_4(NH)_4$ on prépare le polyalcool cyclique $S_4(N.CH_2OH)_4$ ([2]). Auparavant on obtient l'imine $S_4(NH)_4$ par réduction du nitrure S_4N_4 à l'aide d'une solution alcoolique de chlorure stanneux. Le schéma de la synthèse est indiqué dans la figure 2.

FORMULE.	$S_5(N\text{-}CH_2OH)_3$. 1,3,5.	$S_4(N\text{-}CH_2OH)_4$. 1,3,5,7.
STRUCTURE MOLECULAIRE.	S, S, S, S, S, N-CH₂OH (×3)	S, S, S, S, N-CH₂OH (×4)
GROUPE SPATIAL.	$P2_1/c$	Pbca
PARAMÈTRES CRISTALLINS.	a : 20,756 Å; b : 7,818 „; c : 15,183 „; β : 111°; V : 2442 Å³	a : 12,078 Å; b : 13,063 „; c : 15,623 „; V : 2465 Å³
DENSITÉ g/ml — Calculée.	1,616	1,670
DENSITÉ g/ml — Observée.	1,590	1,680
Z.	8	8
Masse — Calc.	295,5	308,4
Masse — Obs.	292	311
PARAMÈTRES MOLÉCULAIRES dÅ	S—N : 1,67; S—S : 2,03 | N—C : 1,48; O—C : 1,44	N—C : 1,47; S—N : 1,65 | O—C : 1,45; O-H····O : 2,7
PARAMÈTRES MOLÉCULAIRES ∢°	S·S·S : 107°; N·S·N : 108° | S·N·S : 119°; N·C·O : 109°	S·N·S : 119°; N·S·N : 107° | S·N·C : 119,5°; N·C·O : 109°
SPECTRE I.R. cm⁻¹	1045; 3190; 815	α : 1038; 3206; 773 | β : 1038; 3266; 770 · 880
F. (°C)	148	173

Fig. 3

A partir de ses solutions dans le benzène le trialcool cyclique $S_5N_3(CH_2OH)_3$ cristallise sous forme d'aiguilles monocliniques fondant à 148°C. Le polyalcool $S_4N_4(CH_2OH)_4$ le fait sous forme de prismes orthorhombiques qui fondent à 173°C.



$S_4(N\text{-}CH_2OH)_4$

Fig. 4

$S_5(N\text{-}CH_2OH)_3$

Fig. 5

La détermination de la densité des cristaux par flottation et la mesure de paramètres cristallins par les rayons X permet le calcul des masses moléculaires respectives. On a complété cette étude par la mesure des principaux paramètres infrarouges ([3]). Le tableau (*fig.* 3) résume les caractéristiques physiques les plus importantes de ces singuliers composés.

L'étude par les rayons X d'un monocristal de S_4N_4 $(CH_2OH)_4$ montre [4] que sa molécule a la conformation d'une cage compacte (*fig.* 4) délimitée dans l'espace par six faces cycliques. On distingue ainsi : à la base, un cycle S_4N_4 gauche et au sommet un cycle O_4H_4 celui-ci constitué par les liaisons hydrogène des quatre groupes OH (*fig.* 6). Les quatre autres faces de la cage sont des cycles à huit termes qui sont fermés à leur sommet par une liaison hydrogène provenant des deux groupes OH contigus.

Le diamètre du cycle S_4N_4 à la base de la cage est d'environ 4,30 Å.

La molécule du trialcool S_5N_3 $(CH_2OH)_3$ a une structure en cage ouverte [5] délimitée à la base par le cycle gauche à huit termes, S_5N_3 et au sommet par le cycle O_3H_3, celui-ci est formé par les liaisons hydrogène des trois groupes OH (*fig.* 6). Les deux faces latérales de la cage sont des cycles octogonaux analogues aux décrits pour S_4N_4 $(CH_2OH)_4$ (*fig.* 5).

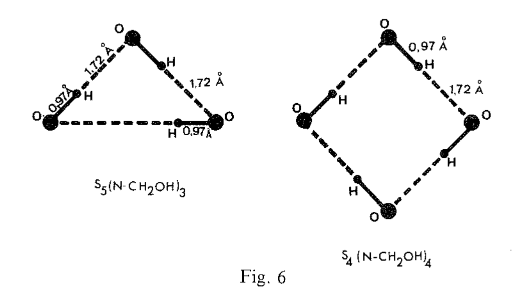


Fig. 6

On remarque dans cette étude le rôle fondamental que dans la construction de ces deux molécules jouent les liaisons hydrogène des groupes OH de la fonction alcool primaire; celles-ci confèrent à la cage une charpente de notable solidité.

D'autre part on doit souligner au cours de la synthèse du S_4N_4 $(CH_2OH)_4$ (*fig.* 2) le notable changement de conformation de la molécule du nitrure S_4N_4 qui passe de la forme α ou cycle replié (bisphénoïde) à la forme β ou cycle étalé en couronne. Ceci est dû à la rupture des deux ponts intercycliques S—S au moment de la réduction par le chlorure stanneux.

On espère pouvoir préparer d'autres cages moléculaires de structures analogues, mais de volumes variables suivant les dimensions de l'hétérocycle inorganique de base utilisé pour leurs préparations (P_4N_4, Si_5N_5, Se_4N_4 etc.).

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) H. García-Fernández et H. Heal, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 60.

(2) A. Mewsen, *Chem. Ber.*, 64, 1931, p. 2301.

(3) R. Freymann, H. García-Fernández, M. Selim et G. Capderroque, *Comptes rendus* (à paraître).

(4) C. Stora et H. García-Fernández (travail non encore publié).

(5) A. Vegas, M. Martinez et H. García-Fernández, *I Symposium Inter. Cycl. Inorg.*, Madrid, 2, 1977, p. 329.

C.N.R.S., Laboratoire d'Études des Matériaux par Techniques avancées (E.R. 211), 1, place Aristide-Briand, 92190 *Meudon Bellevue.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel à* 1 273 K. Note (*) de **Marie-Chantal Trinel-Dufour, Zoubir Derriche** et **Pierre Perrot,** transmise par M. Georges Champetier.

La solubilité maximale du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel est de 20 % en moles à 1 273 K. Elle varie dans le même sens que la teneur en oxygène du protoxyde de fer.

The highest solubility of iron protoxide into nickel oxide is 20% mole at 1,273 K. It presents the same variation as the content of oxygen in iron protoxide.

Bien que le protoxyde de fer et l'oxyde de nickel cristallisent tous deux dans le système cubique à faces centrées avec des paramètres très voisins, ils ne peuvent pas coexister, car ils ne présentent aucun domaine commun dans le diagramme d'Ellingham. A 1 273 K, $Fe_{1-x}O$ n'est stable qu'entre $1,29.10^{-15}$ et $1,37.10^{-13}$ atm d'oxygène tandis que NiO n'est stable qu'au-dessus de $4,42.10^{-11}$ atm [1]. FeO ne peut donc entrer en solution dans NiO que si son activité est suffisamment faible pour qu'il puisse exister sous des pressions d'oxygène élevées. Sa solubilité dans l'oxyde de nickel ne peut donc qu'être limitée.

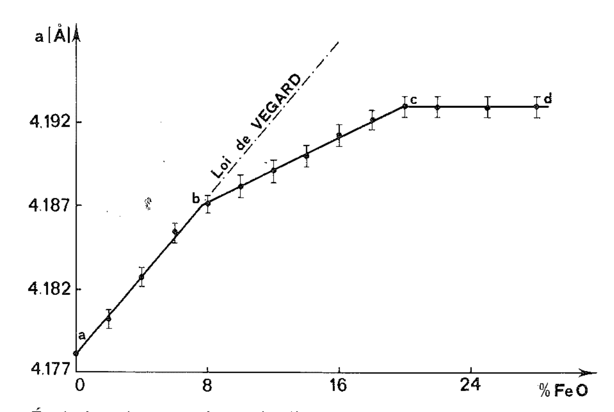


Fig. 1. — Évolution du paramètre cristallin de NiO en fonction de sa teneur en FeO.

La solubilité de FeO dans NiO n'a fait, jusqu'à présent, l'objet d'aucune détermination. Seuls Dalvi et Smeltzer [2] estiment qu'un mélange ferrite de nickel pur-nickel serait en équilibre avec l'oxyde de nickel ayant dissous 6,5 % d'oxyde de fer à 1 273 K.

Nous avons donc entrepris l'étude de cette solubilité en suivant l'évolution du paramètre cristallin de NiO en fonction de sa teneur en protoxyde de fer.

Le protoxyde de fer utilisé, de composition $FeO_{1,076}$, a été préparé par réduction de Fe_2O_3 sous atmosphère H_2-H_2O à 1 133 K. Il est ensuite recuit pendant 12 h en tube de silice transparente scellé sous vide à 1 273 K. L'analyse chimique confirme que sa composition n'a pas varié. Son paramètre cristallin est $4,300_5$ Å. Celui de l'oxyde de nickel après recuit sous vide dans les mêmes conditions est $4,178_2$ Å.

Les mélanges étudiés x FeO + $(1-x)$ NiO ont été portés à 1 273 K, en tubes de silice scellés sous vide, pendant 48 h (x variant de 0 à 0,36 par incréments de 0,02).

Dans un premier temps les échantillons ont été isolés de la silice par des feuilles d'or. L'or demeure intact pour les mélanges contenant moins de 10 % en FeO. Au-delà de cette

limite, les enveloppes sont fortement attaquées par formation d'un alliage Au-Ni se liquéfiant en dessous de 1 273 K.

L'apparition de nickel allié à l'or pour les mélanges contenant plus de 10 % en FeO ne signifie pas qu'à cette composition NiO soit déjà saturé en FeO mais que l'on sort du domaine monophasé (Ni, Fe) O.

Des essais ont ensuite été effectués avec des échantillons placés sans protection en tubes de silice transparente. Après réaction, les parois du tube sont légèrement blanches mais la formation de fayalite n'est pas du tout quantitative : la perte de fer, mesurée par analyse chimique, n'est au maximum que de 0,25 %. Les mélanges contenant plus de 18 % de protoxyde de fer présentent par ailleurs un léger caractère magnétique.

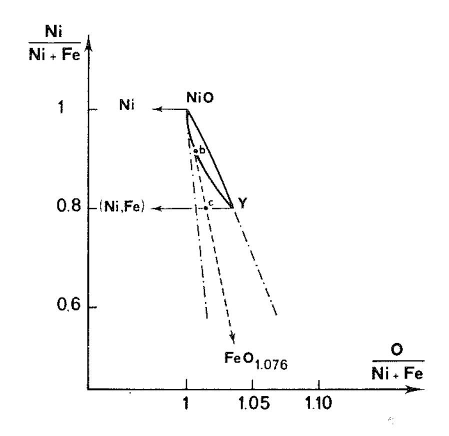


Fig. 2. — Domaine de solubilité de FeO dans NiO.

Les résultats de l'étude paramétrique sont rassemblés sur la figure 1. La courbe présente deux cassures distinctes à 8 et 20 % en FeO, composition au-delà de laquelle le paramètre cristallin reste constant.

Un tel comportement s'explique par la forme du domaine de solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel (*fig.* 2).

En dessous de 8 % en FeO le point représentatif de la composition du mélange étudié se situe entre NiO et *b*, dans le domaine monophasé. Il est donc tout à fait normal que le paramètre cristallin des mélanges ($NiO + FeO_{1,076}$) suive la loi de Végard dans cette région.

Entre 8 et 20 % en FeO, le point représentatif de la composition du mélange étudié est situé sur la ligne *b*-*c*, dans le domaine biphasé : alliage (Ni, Fe) et solution solide limite située sur la frontière *b*-Y. Or chaque point de la courbe *b*-Y représente la solubilité maximale dans l'oxyde de nickel d'un protoxyde de fer $Fe_{1-x}O$ caractérisé par un rapport O/Fe de plus en plus élevé et par un paramètre cristallin de plus en plus petit. Ceci permet de justifier la déviation négative à la loi de Végard des mélanges caractérisés par $8 < \%\ FeO < 20$.

Enfin cette représentation du domaine de solubilité permet de comprendre pourquoi les enveloppes en or sont en partie détruites lorsque l'échantillon contient plus de 8 % en FeO : dans cette région biphasée, l'alliage très riche en nickel entre en solution dans l'or.

Au-delà de 20 % en FeO, le protoxyde de fer, en excès, se dismute avec formation d'un alliage et d'une phase spinelle : le mélange pénètre dans un domaine à trois phases de compositions constantes ([3]).

La solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel est donc limitée; elle atteint un maximum de 20 % en moles de FeO pour le protoxyde le plus riche en oxygène.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) I. BARIN et O. KNACKE, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, 1973.
(2) A. D. DALVI et W. W. SMELTZER, *J. Electrochem. Soc.*, 117, (11), 1970, p. 1431.
(3) M. C. TRINEL-DUFOUR et P. PERROT, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 589.

M.C.T.D. : *Laboratoire de Thermodynamique du Solide, E.N.S.C.L.*, B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq;*

Z. D. *et* P. P. : *Laboratoire de Thermochimie Métallurgique*, B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Protonation de la monofluoroacétone (fluoro-1 propanone) en milieu superacide* $HF\text{-}SbF_5$. Note (*) de **Claude Belin, Jacqueline Potier, Paul Rimmelin** et **Jean Sommer,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude infrarouge du composé cristallisé 1.1.1 entre la fluoroacétone, l'acide fluorhydrique et le pentafluorure d'antimoine montre qu'il s'agit de l'hexafluoroantimonate de fluoroacétoxonium où le cation et l'anion interagissent par liaison hydrogène faible; cependant l'étude RMN ^1H de la fluoroacétone dissoute dans ce milieu superacide dilué par SO_2ClF révèle la coexistence dans la solution de cations à liaison hydrogène intramoléculaire pour une grande part et de cations non perturbés pour une faible part.

Infrared spectra of the crystallized 1.1.1 compound between fluoroacetone, hydrofluoric acid and antimony pentafluoride reveals it as the fluoro-acetoxonium hexafluoroantimonate where anion and cation interact through weak hydrogen bonding. Therefore the ^1H NMR *of the fluoroacetone in solution in the superacid medium diluted with* SO_2ClF, *shows the coexistence in the solution of large amounts of intramolecular hydrogen bonding characterized cations and a few ones without hydrogen bonding.*

Ces dernières années l'étude de la protonation en milieu superacide de composés carbonylés différemment substitués a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2)] car ces espèces protonées ont un rôle déterminant dans les réactions d'addition nucléophile. Si l'on connaît bien la structure moléculaire de l'acétone protonée [(3), (4)] beaucoup de problèmes restaient à résoudre au sujet de l'acétone monofluorée où le pouvoir nucléophile du fluor pouvait influencer la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires.

Le travail qui suit porte sur une étude spectroscopique infrarouge du sel cristallisé de fluoroacétone ainsi que sur une étude RMN ^1H de solutions.

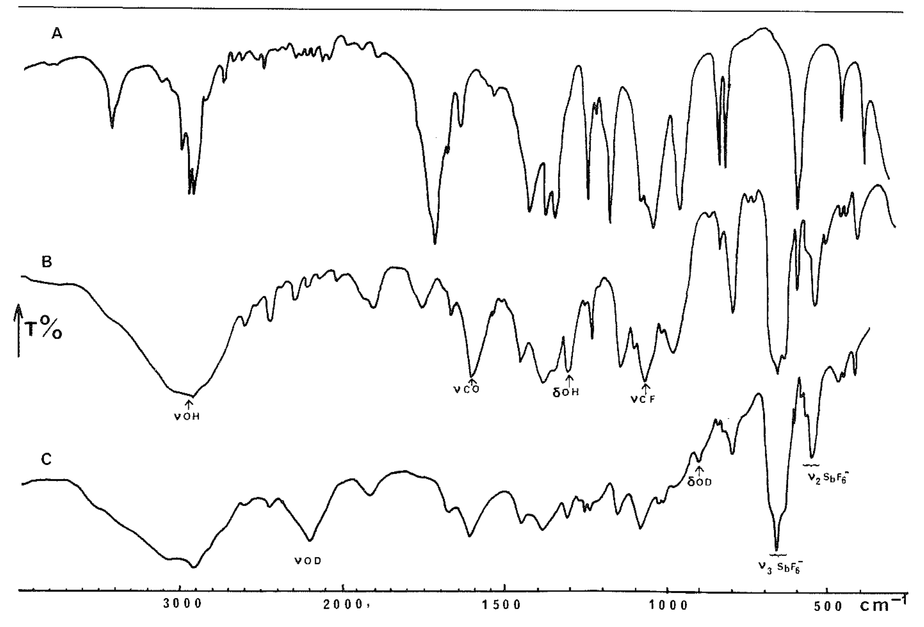
ÉTUDE VIBRATIONNELLE INFRAROUGE DE L'HEXAFLUOROANTIMONATE DE MONOFLUOROACÉTOXONIUM. — Les échantillons cristallisés sont placés entre fenêtres en AgCl et les spectres enregistrés sur « Perkin-Elmer 180 » entre 4 000 et 400 cm^{-1} à basse température. Les spectres des composés hydrogéné et partiellement deutérié, ainsi que celui de la base pure cristallisée, sont reportés sur la figure.

On doit noter que la bande de valence ν_{OH^+} est plus large que celle observée pour l'acétone normale (3) protonée (acH^+) en milieu superacide $HF\text{-}SbF_5$ tandis que sa fréquence est plus faible ($\Delta\nu = 180\ cm^{-1}$); en fait elle est comparable à celle observée pour (acH^+) dans le milieu $HF\text{-}BF_3$ (3). Ces auteurs concluent à l'absence d'interaction entre (acH^+) et SbF_6^- dans le premier cas et à une interaction très forte au sein de la paire ionique (acH^+)-BF_4^- dans le second.

De l'analyse de ν_{OH^+} on peut admettre que la monofluoroacétone protonée ($FacH^+$) est engagée dans une liaison hydrogène modérément faible.

A 1 310 cm^{-1} apparaît sur le spectre du composé hydrogéné une nouvelle bande; son intensité décroît sur le spectre du composé partiellement deutérié où apparaît par contre une nouvelle bande à 910 cm^{-1}; la première est attribuée à la déformation angulaire δ_{OH}, la deuxième à δ_{OD}; le rapport isotopique de 1,44, un peu fort, laisse entrevoir un possible couplage de cette vibration.

La fréquence de la vibration ν_{CO} glisse de 1 730 cm^{-1} pour la base pure à 1 610 cm^{-1} dans le sel. Ceci est également caractéristique de la protonation sur l'oxygène et de la diminution de l'indice de la liaison C=O, cet indice restant toutefois largement supérieur à 1 : pour (acH^+) (3) observent ν_{CO} à 1 590 cm^{-1} [(4) et (5)] à 1 570 cm^{-1}.



Spectre infrarouge entre 4 000 cm^{-1} des composés cristallisés à −180°C : A, fluoroacétone; B, fluoroacétone HF-SbF_5; C, fluoroacétone HF, DF-SbF_5.

La fréquence de la vibration de valence ν_{CF} glisse de 1 050 cm^{-1} pour la fluoroacétone (Fac) cristallisée à 1 090 cm^{-1} dans le sel : ceci dénote un renforcement de la liaison CF par rétrodonation du fluor et est une preuve de l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire OH...F. On observe par ailleurs que l'anion SbF_6^- est perturbé comme l'indiquent d'une part la levée de dégénérescence de la vibration de déformation $\nu_3SbF_6^-$ (F_{1u}) normalement active en infrarouge (640, 660 et 680 cm^{-1}) et d'autre part la levée d'interdiction en infrarouge de la vibration de valence $\nu_2SbF_6^-$ (E_g) (550 cm^{-1} avec un épaulement à 575 cm^{-1}). Ces fréquences ne sont pas très différentes de celles observées par (6) dans $H_2F^+SbF_6^-$ et (7) pour $H_5O_2^+SbF_6^-$.

Ces observations conduisent à admettre qu'une interaction cation-anion analogue à celle observée pour (acH^+) BF_4^- existe entre ($FacH^+$) et SbF_6^-, conclusion étayée par la valeur élevée de ν_{CO} et par le glissement vers les hautes fréquences de ν_{CF}.

H, O+, C, F, CH_3, CH_2 — A

+, O, H, F, C, CH_3, CH_2 — B

SPECTRE RMN DE LA FLUOROACÉTONE (8) PROTONÉE EN MILIEU HF : SbF_5 (9 : 1). — Le spectre RMN ^1H de la fluoroacétone dissoute dans le milieu superacide dilué par SO_2ClF montre la présence de deux espèces stéréoisomères A et B dont les caractéristiques sont les suivantes (9) à − 60°.

TABLEAU

Déplacements chimiques ([a])

^{1}H	CH_3	CH_2	H
B..............	3,14	6	15 ([b])
A..............	2,94	5,20	15,2

([a]) les déplacements chimiques sont donnés en parties par million à partir du TMS recalculé à partir de H_3O^+ utilisé comme témoin interne ($\delta = 10,1.10^{-6}$); ([b]) doublet de triplets : doublet J_{HF}, 44,4 Hz; triplet $^4J_{HH}$, 2,1 Hz (couplage cis-allylique).

Ceci montre clairement que dans le milieu superacide liquide, l'espèce B (liaison hydrogène intramoléculaire) est majoritaire bien que la différence d'énergie dans l'état fondamental ΔG^0_{AB} soit faible (ici $\simeq$ 1,5 kcal).

Les résultats de calculs *ab initio* ([10]) montrent par ailleurs que la différence ΔG^0_{AB} devrait être de 7 kcal en faveur de la forme B. Les résultats ont été obtenus en l'absence de molécules de solvant. Dans le milieu superacide liquide par contre, la forme A peut être stabilisée par des liaisons intermoléculaires telles que ($OH^+ \ldots SbF_6^-$) et ($CF \ldots H_3F_2^+$), ce qui rapproche les niveaux d'énergie de A et B dans l'état fondamental.

En ce qui concerne l'hexafluoroantimonate cristallisé, l'étude infrarouge a permis de montrer que seule la forme A est décelable par suite de la formation de la liaison anion-cation $OH^+ \ldots FSbF_5^-$.

Dans l'état liquide les ions $H_3F_2^+$ ([11]) présents forment un écran entre l'anion et le cation et de ce fait empêchent la liaison hydrogène anion-cation, ce qui n'est plus le cas dans le solide où la forme A devient prédominante avec $\Delta G^0_{AB} \geqq 2$ kcal.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

([1]) S. PATAY, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, John Wiley and Sons, New York, 1966, chap. 9
([2]) G. A. OLAH, S. H. O'BRIEN et M. CALIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3582.
([3]) P. V. HUONG et G. NOEL, *Spectrochim. Acta.*, 32 A, n° 4, 1976, p. 831.
([4]) M. COUZI et P. V. HUONG, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 2001.
([5]) M. COUZI, *Thèse*, Bordeaux, 1970.
([6]) M. COUZI, J. C. CORNUT et P. V. HUONG, *J. Chem. Phys.*, 56, (1), 1973, p. 426.
([7]) B. BONNET, J. ROZIERE, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Canad. J. Chem.*, 52, n° 11, 1974, p. 2077.
([8]) Pour une revue sur les espèces protonées en milieu superacide *voir* : G. A. OLAH, D. H. O'BRIEN et A. M. WHITE, *Chem. Rev.*, 70, 1970, p. 560.
([9]) Partie du travail de *Thèse de Doctorat ès Sciences de* P. RIMMELIN, décembre 1976, Université Louis-Pasteur, Strasbourg.
([10]) R. JOST, J. SOMMER et G. WIPFF, *Nouv. J. Chim.*, 2, 1978, p. 63.
([11]) B. BONNET, C. BELIN, J. POTIER et G. MASCHERPA, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1011.

C. B. et J. P. : *Laboratoire des Acides minéraux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon*, 34060 *Montpellier Cedex*;

P. R. et J. S. : *Laboratoire de Chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur*, 1, *rue Blaise-Pascal*, B. P. n° 295/R8, 67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude d'une série de spiropyrannes benzothiazoliniques adaptés à un procédé photographique non argentique.* Note (*) de **Jacky Kister** et **Jacques Metzger,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons effectué l'étude d'une série de 16 spiropyrannes benzothiazoliniques répondant à l'optimisation de 7 critères issus de l'analyse globale et séquentielle d'un procédé photographique non conventionnel.

We have studied a series of 16 *benzothiazolinic spiropyrans* (*and associated merocyanines*) *corresponding to optimisation of* 7 *criteria resulting from overall and sequential analysis of a non silver photographic process.*

L'utilisation de spiropyrannes photochromes azahétérocycliques dans la phase d'initiation photochimique d'un procédé photographique non argentique à haute résolution et développement à sec [(1), (2)], nous a obligés à effectuer la synthèse de substrats *spécialement adaptés à ce procédé* [(3), (4), (5)].

Ce procédé comporte 5 étapes :

1° une étape d'*initiation photonique* correspondant à la réaction d'ouverture photochimique d'un spiropyranne en mérocyanine (schéma 1);

2° une étape *de stabilisation* de la mérocyanine par adsorption sur un support semi-conducteur en présence de liant;

3° une étape *de précatalyse* correspondant à un échange de méthyle entre la mérocyanine et un substrat d'amplification (la mérocyanine étant l'agent de méthylation);

4° une étape d'*amplification* provoqué par la réaction de réarrangement SR ⇄ NR d'un thioéther catalysée par le sel (issu de la méthylation du thioéther par la mérocyanine);

5° une étape de *visualisation* sélective de la thione et du thioéther.

Schéma 1

L'analyse globale et séquentielle du procédé nous a permis de définir les critères caractéristiques des composés utilisés comme initiateurs photochimiques.

Soit :

1° une bonne photosensibilité génératrice de bonnes propriétés photochromes;

2° une vitesse de décoloration thermique de la mérocyanine suffisamment lente (une mérocyanine stable), mesurée par la constante thermique de refermeture dans le toluène $k\,\Delta$ à 25°C;

3° un groupe méthyle fixé sur l'azote rendu électrophile par la transformation du spiropyranne en mérocyanine [mesuré par des réactions de méthylation (6)];

4° des propriétés intéressantes d'adhérence aux supports solides semi-conducteurs (3);

TABLEAU

Ref	R_3	R'_3	R'_4	R'_6	R_6	R_8	solvant de réaction	précip. dans	R% FO/FF	R% FF	fusion FO	fusion FF	formule brute masse molaire	photo chrom.
1*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	NO_2	OCH_3	EtOH	éther de pétrole	74	50	230	214	$C_{24}H_{20}N_2SO_6$ 464	+
2*	OC_6H_5	CH_3	H	SCH_3	NO_2	OCH_3	EtOH	éther de pétrole	86	50	-	180	$C_{24}H_{20}O_5S_2$ 480	+
3*	$OC_{10}H_7$ β	CH_3	H	OCH_3	NO_2	OCH_3	EtOH	pentane	85	25	-	230	$C_{28}H_{22}N_2O_6S$ 514	+
4*	OC_6H_5	CH_3	SCH_3	OCH_3	NO_2	OCH_3	EtOH	pentane	70	10	-	240	$C_{25}H_{22}N_2O_6S_2$ 510	+
5*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	H	H	EtOH	éthanol	92	92	-	146	$C_{23}H_{19}NO_3S$ 389	-
6*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	NO_2	H	EtOH	pentane	90	18	-	156	$C_{23}H_{18}N_2O_5S$ 434	+
7*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	H	OCH_3	EtOH	éthanol	81	81	-	150	$C_{24}H_{21}NSO_4$ 419	+ à basse T°
8*	CH_3	CH_3	H	H	NO_2	CH_2OEt	EtOH	éthanol	-	67	-	148	$C_{20}H_{20}N_2SO_4$ 384	+
9*	CH_3	CH_3	H	H	NO_2	CH_2OH	EtOH	éthanol	-	85	-	138	$C_{18}H_{16}N_2SO_4$ 356	+
10*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	NO_2	CH_2OEt	EtOH	pentane	50	5	-	165	$C_{26}H_{24}N_2O_6S$ 482	+
11*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	NO_2	CH_2OH	EtOH	pentane	65	5	-	184	$C_{24}H_{10}N_2O_6S$ 454	+
12*	OCH_3	CH_3	H	OCH_3	NO_2	OCH_3	EtOH	éthanol	90	-	260	-	$C_{19}H_{18}N_2O_6S$ 402	+
13*	CH_3	CH_3	H	mésityle	NO_2	OCH_3	EtOH	éthanol	15	15	-	132	$C_{27}H_{26}N_2O_4S$ 474	+
14*	CH_3	CH_3	H	furyle	NO_2	OCH_3	EtOH	éthanol	54	54	-	163	$C_{22}H_{18}N_2O_5S$ 422	+
15*	OC_6H_5	CH_3	H	OCH_3	NO_2	$CH_2OC_{16}H_{33}$	EtOH	éthanol	85	-	mélange FF/FO		$C_{40}H_{52}N_2O_6S$ 688	+
16*	OC_6H_5	CH_3	H	SCH_3	NO_2	$CH_2OC_{16}H_{33}$	EtOH	éthanol	80	-	mélange FF/FO		$C_{40}H_{52}N_2O_5S_2$ 704	+

5° une absence de réaction de dégradation photochimique en phase liquide et adsorbée [étudiée par infrarouge (7)];

6° une absence de réaction du spiropyranne lors du couchage sur semi-conducteur et absence d'interaction entre les supports et les liants et le couple spiropyranne/mérocyanine (3);

7° une absence de complexation des spiropyrannes et mérocyanines avec l'agent de révélation (un sel métallique par exemple) [3].

L'étude de ces paramètres nous a permis d'optimiser le choix de la série hétérocyclique et des substituants à placer sur le squelette hétérocyclique, de façon à proposer un composé parfaitement adapté au procédé étudié.

Nous avons donc développé la synthèse et l'étude de 16 spiropyrannes benzothiazoliniques substitués en position 3, 6, 8 et 3′, 4′, 6′ (*cf.* tableau).

La mesure des constantes de déméthylation de sels quaternaires d'hétérocyclo-ammonium [[3], [6]] et de mérocyanines [3] a déterminé le choix des séries benzothiazolinique et benzoxazolinique pour le paramètre 3. Le substrat optimal correspond au composé substitué en position 4′ par un groupement méthylthio. Le méthyle fixé sur l'azote de la mérocyanine est rendu plus labile par décompression stérique [6].

Les paramètres 1 et 2 ont été étudiés en mesurant les constantes de refermeture thermique des mérocyanines par la technique de photolyse éclair [5].

Les résultats montrent l'intérêt de ces composés pour le procédé : toluène $k\,\Delta$ 25° C^{S-1} : **1**, $2{,}35.10^{-3}$; **2**, $1{,}33.10^{-2}$; **3**, $3{,}80.10^{-3}$; **4**, $4{,}4.10^{-3}$; **6**, $1{,}15.10^{-3}$; **8**, $2\,040.10^{-3}$; **9**, 250.10^{-3}; **10**, $5{,}4.10^{-4}$; **11**, 10^{-4}; **5** et **7** sont non photochromes dans les conditions normales, **12** est une mérocyanine permanente, **13** et **14** ont été étudiés pour le paramètre 3, $k\,\Delta$ **14** = 12,49.

Le paramètre 4 a été étudié en suivant la stabilité des mérocyanines adsorbées sur divers semi-conducteurs [8].

Les paramètres 5 et 6 ont été étudiés par spectroscopie infrarouge [7] et RMN ^{1}H [3].

Le paramètre 7 a été étudié en réalisant des complexations de couples spiropyranne/mérocyanine par des sels métalliques. Cette complexation est obtenue par migration de sels métalliques d'une sous-couche à bas point de fusion (hexadécanol) dans une couche supérieure contenant les substrats [3 b].

Les études physicochimiques (ultraviolet, infrarouge, RMN ^{1}H) ont été réalisées sur les 16 spiropyrannes et mérocyanines et les 8 sels quaternaires et benzothiazoles, intermédiaires de synthèse.

Par un même raisonnement, nous avons défini les paramètres caractéristiques de l'étape d'amplification et optimisé ainsi le substrat d'amplification [3 b].

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) J. METZGER, Brevet français, n° 7328538, 1973.

(2) J. METZGER dans *Non Silver Photographic Processes*, R. J. COX, Academic Press, 1975, p. 155.

(3) (*a*) J. KISTER, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1974; (*b*) J. KISTER, *Thèse Sciences*, Marseille, 1977.

(4) J. KISTER, A. BLANC, E. DAVIN et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2297.

(5) A. SAMAT, J. KISTER, F. GARNIER, J. METZGER et R. GUGLIELMETTI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1627.

(6) J. KISTER, U. BERG, R. GALLO et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978 (sous presse).

(7) M. GUILLANO, G. MILLE, J. CHOUTEAU, J. KISTER et J. METZGER, *Analytica Chimica Acta*, 1977, 93, p. 33. 93, p. 33.

(8) J. KISTER, J. METZGER, C. RIOU et J. ROBILLARD, Travaux effectués à « Issec S. A. », Ferney-Voltaire.

Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13317 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *N-dialkylallophanoyl acétamidines et propionamidines. Leur transformation en dioxotétrahydro* s-*triazines alkylées*. Note (*) de **André Étienne, Georges Lonchambon, Jacques Roques, Bernard Lemmens** et **François Pintard,** présentée par M. Henri Normant.

Les N-diakyl-2.4 allophanoyl acétamidines et propionamidines, qui sont obtenues par ammonolyse des imino-éthers correspondants, se cyclisent par chauffage à 200°, sans solvant, avec départ d'alkylamine, en alkyl-3 méthyl ou éthyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (2.3.4.5) triazines-1.3.5 et, par perte d'ammoniac, à 120° (toluène), en les diakyl-1.3 méthyl ou éthyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5.

Les produits analogues à ces derniers, non méthylés ou éthylés en 6, s'obtiennent par action de l'acétate de formamidine sur les dialkyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazines-1.3.5.

N-2,4-*dialkylallophanoyl acetamidines and propionamidines, which are obtained by ammonolyse of the corresponding imino-ethers, are cyclized by heating, without solvent, at* 200°C (*alkylamine going away*) *into* 3-*alkyl* 6-*methyl or ethyl* 2,4-*dioxo* 1,2,3,4 (2,3,4,5)-*tetrahydro* 1,3,5-*triazines and, by heating in boiling toluene* (*ammonia going away*), *into* 1,3-*dialkyl* 6-*methyl or ethyl* 2,4-*dioxo* 1,2,3,4-*tetrahydro* 1,3,5-*triazines. Products similar to those mentioned, but without* 6-*methyl or* 6-*ethyl, are obtained by the reaction of formamidine acetate with* 3,5-*dialkyl* 2,4,6-*trioxo perhydro* 1,3,5-*oxadiazines.*

Le procédé de préparation des alkyl-3 phényl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (2.3.4.5) triazines-1.3.5, que nous avons décrit précédemment (²), méritait d'être généralisé à la synthèse de triazines analogues alkylées en 6.

Les réactifs sont les mêmes que ceux qui avaient été retenus pour une étude précédente (¹), à savoir l'acétimidate et le propionimidate d'éthyle, **1** *a* et **1** *b*, lesquels fournissent, par action des isocyanates de méthyle et d'éthyle, les intermédiaires N-alkylcarbamoylés **2** *a*, **2** *b*, **2** *c*, **2** *d*, à 50°, et N-dialkylallophanoylés **3** *a*, **3** *b*, **3** *c*, **3** *d*, à 120°; l'isocyanate de phényle ne peut se fixer sur les imidates précités car ceux-ci, par leur caractère basique, favorisent la formation du dimère.

Les composés **2** et **3** donnent avec l'ammoniac (Rdt = 90 %) dans l'éthanol, à froid (15 h), les amidines correspondantes **4** *a*, **4** *b*, **4** *c*, **4** *d* et **5** *a*, **5** *b*, **5** *c*, **5** *d*.

De plus, les isocyanates de méthyle et d'éthyle réagissent respectivement à 50° (15 h), sans solvant, avec les amidines N-carbamoylées **4** *a* et **4** *b*, puis **4** *c* et **4** *d* pour donner (Rdt = 80 %) les N,N'-*bis* (méthyl ou éthylcarbamoyl) acétamidines, **6** *a*, **6** *b*, et propionamidines, **6** *c*, **6** *d*. Une réaction similaire est réalisée, dans les mêmes conditions, avec les amidines N-allophanoylées **5** *a* et **5** *b*, puis **5** *c* et **5** *d*, pour fournir les amidines N-carbamoylées N'-allophanoylées **7** *a*, **7** *b* et **7** *c*, **7** *d*. Ces produits, peuvent se présenter, comme les amidines précédentes **4** et **5**, sous deux formes tautomères prototropiques en équilibre, ainsi qu'on l'a déjà signalé (²).

Contrairement aux benzamidines N,N'-*bis* alkylcarbamoylées, qui se cyclisent en dioxotétrahydrotriazines (² ᵃ), les amidines du même type, **6**, ne subissent aucun changement à l'ébullition du toluène (10 h) tandis que, par chauffage à 200° (2 h), sans solvant, et sous pression réduite d'azote, elles redonnent les composés monocarbamoylés **4**, en libérant une mole d'isocyanate.

Les amidines N-allophanoylées **5** se cyclisent dans le toluène bouillant (10 h), par départ, respectivement d'alkylamines et d'ammoniac, en les dialkyldioxotétrahydro triazines **8** mélangées aux trialkyldioxotétrahydro triazines **9**. La formation de ces derniers produits **9**, n'a ici aucun intérêt pratique, car ceux là ont été obtenus, au Laboratoire, plus directement par cyclisation des acétimidates et des propionimidates d'éthyle N-allophanoylés **3** (¹).

La préparation univoque des diméthyl-3.6, éthyl-3 méthyl-6, méthyl-3 éthyl-6, diéthyl-3.6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (2.3.4.5) triazines-1.3.5, **8** *a*, **8** *b*, **8** *c*, **8** *d* a été réalisée convenablement (Rdt = 70 %) à partir des acétamidines et des propionamidines N-allophanoylées diméthylées et diéthylées-2.4, **5** *a*, **5** *c*, **5** *b*, **5** *d*, par chauffage, à 200°, sous-pression réduite d'azote (départ de méthyl ou d'éthylamine). En revanche, les N-carbamoyl N'-allophanoyl acétamidines et propionamidines **7**, traitées dans les conditions précédentes, se décomposent en redonnant les réactifs initiaux, des produits de dégradation et une petite quantité de triazines **8**.

La cyclisation des acétamidines et propionamidines N-diallyl-2.4 allophanoylées **5** *e* et **5** *f* en les triazines correspondantes N-allylées en 3 a été tentée mais elle n'a pas donné les résultats escomptés. Tout d'abord, les amidines diallylallophanoylées **5** *e* et **5** *f*, provenant de l'action de l'ammoniac sur les imino-éthers **3** *e* et **3** *f*, sont des liquides, non isolables à l'état pur, identifiées par leur spectre de RMN. De plus, le chauffage, à 200° (2 h), sans solvant et sous pression réduite d'azote, du composé **5** *e* donne, par élimination de NH_3 (Rdt = 50 %), la diallyl-1.3 méthyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **9** *e*,

déjà préparée plus directement à partir de l'imino-éther diallylallophanoylé **3** *e* [1]. Quant au produit **5** *f*, il fournit, dans les conditions précédentes, un mélange de la triazine C-éthylée N-diallylée **9** *f* (Rdt = 10 %) (départ de NH_3), composé déjà connu [1], et de l'allyl-3 éthyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (2.3.4.5) triazine-1.3.5 (Rdt = 40 %) **8** *f* (départ d'allyl-amine) ainsi que des produits de dégradation.

Les triazines C-méthylées **8** *a* et **8** *b* auraient déjà été préparées, il y a très longtemps, par une autre méthode, mais aucune constante physique n'avait été indiquée [4]. D'autre part, il a été mentionné, récemment, que la triazine C-éthylée **8** *c* se forme par cyclocondensation de la propionamidine avec la N-méthyl-bis (chlorocarbonyl)amine [5].

Nous avons complété cette étude par la préparation de triazines non substituées sur le carbone en 6, à partir de la formamidine ou plutôt d'un de ses sels relativement stable, l'acétate **10**. Ce composé (1 mol) fournit, à froid (1 h), dans le toluène, avec les isocyanates de méthyle ou d'éthyle (2 mol), les N,N'-bis (méthyl ou éthylcarbamoyl) formamidines, **11** *a*, **11** *b*, mais celles-ci, inaltérées à l'ébullition du toluène, sont décomposées vers 200°. Aussi avons-nous voulu utiliser les formamidines N-allophanoylées en appliquant un procédé du Laboratoire ([3b]) pour la préparation de la triazine **9** *a*, à savoir la cyclisation, par chauffage, du chlorhydrate du dérivé allophanoylé **5** *a* dont la base avait été obtenue à partir de l'acétamidine et de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine, **12** *a*, (départ de CO_2) dans le THF bouillant ([3a]). En réalité, on a constaté, en chauffant dans le THF ou sans solvant à 100°, que l'acétate de formamidine **10** et les oxadiazines diméthylées, diéthylées et diallylées **12**, donnent directement les diméthyl (diéthyl, diallyl)-1.3 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5, **14** *a*, **14** *b*, **14** *c* (Rdt = 75 %) avec formation de CO_2 et d'acétate d'ammonium. Cette transformation peut être interprétée comme la cyclisation, par départ d'ammoniac, des acétates **13**, non isolables. L'instabilité de ces produits intermédiaires est à noter car les dérivés correspondants de l'acétamidine et de la propionamidine, **5**, peuvent être facilement obtenus.

Les réactions décrites dans cette Note et la précédente ([2b]) sont des exemples d'un procédé qui pourrait être généralisé.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — Les structures sont conformes aux spectres de RMN et aux compositions déduites de l'analyse élémentaire :

Carbamoyl formamidines. — N,N'-*bis* (*alkylcarbamoyl*). Méthyl, $C_5H_{10}N_4O_2$, F_{inst} = 254-256° (*i*-PrOH), **11** *a*. Éthyl, $C_7H_{14}N_4O_2$, F_{inst} = 224-226° (*i*-PrOH), **11** *b*.

Carbamoyl et allophanoyl acétamidines. — N-*alkylcarbamoyl*. Méthyl, $C_4H_9N_3O$, F_{inst} = 174-176° (*i*-PrOH), **4** *a*. Éthyl, $C_5H_{11}N_3O$, F_{inst} = 82-84° (C_6H_6 + C_6H_{12}), **4** *b*.

N,N'-*bis* (*alkylcarbamoyl*). Méthyl, $C_6H_{12}N_4O_2$, F_{inst} = 200-202° (*i*-PrOH), **6** *a*. Éthyl, $C_8H_{16}N_4O_2$, F_{inst} = 188-190° (*i*-PrOH), **6** *b*.

N-(*dialkyl*-2.4 *allophanoyl*). Diméthyl, $C_6H_{12}N_4O_2$, F_{inst} = 140-142° (C_6H_6), F = 128° (C_6H_6) ([3a]), **5** *a*. Diéthyl, $C_8H_{16}N_4O_2$, F_{inst} = 124-126° (C_6H_6), **5** *b*. Diallyl, $C_{10}H_{16}N_4O_2$, huile indistillable, **5** *e*.

N-*alkylcarbamoyl* N'-(*dialkyl*-2.4 *allophanoyl*). Méthyl diméthyl, $C_8H_{15}N_5O_3$, F_{inst} = 146-148° (AcOEt), **7** *a*. Éthyl diéthyl, $C_{11}H_{21}N_5O_3$, F_{inst} = 100-102° (*i*-PrOH + ligroïne), **7** *b*.

Carbamoyl et allophanoyl propionamidines. — N-*alkylcarbamoyl*. Méthyl, $C_5H_{11}N_3O$, F_{inst} = 114-116° (C_6H_6), **4** *c*. Éthyl, $C_6H_{13}N_3O$, F_{inst} = 68-70° (C_6H_6 + C_6H_{12}), **4** *d*.

N,N'-*bis* (*alkylcarbamoyl*). Méthyl, $C_7H_{14}N_4O_2$, F_{inst} = 194-196° (*i*-PrOH), **6** *c*. Éthyl, $C_9H_{18}N_4O_2$, F_{inst} = 172-174° (C_6H_6), **6** *d*.

N-(*dialkyl*-2.4 *allophanoyl*). Diméthyl, $C_7H_{14}N_4O_2$, F_{inst} = 110-112° (C_6H_6 + C_6H_{12}), **5** *c*. Diéthyl, $C_9H_{18}N_4O_2$, F_{inst} = 122-124° (C_6H_6), **5** *d*. Diallyl, $C_{11}H_{18}N_4O_2$, huile indistillable, **5** *f*.

N-*alkylcarbamoyl* N'-(*dialkyl*-2.4 *allophanoyl*). Méthyl diméthyl, $C_9H_{17}N_5O_3$, F_{inst} = 160-162° (C_6H_6), **7** *c*. Éthyl diéthyl, $C_{12}H_{23}N_5O_3$, F_{inst} = 142-144° (C_6H_6), **7** *d*.

Alkyl dioxo tétrahydro *s*-triazines. — *Dialkyl*-3.6 *dioxo*-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4(2.3.4.5) *triazines*-1.3.5, **8**. Diméthyl-3.6, $C_5H_7N_3O_2$, F_{inst} = 254-256° (EtOH), **8** *a*. Éthyl-3 méthyl-6, $C_6H_9N_3O_2$, F_{inst} = 194-196° (EtOH + ligroïne), **8** *b*. Méthyl-3 éthyl-6, $C_6H_9N_3O_2$, F_{inst} = 200-202° (AcOEt), F = 202-203° (AcOEt) ([5]), **8** *c*. Diéthyl-3.6, $C_7H_{11}N_3O_2$, F_{inst} = 140-142° (AcOEt + Et_2O), **8** *d*. Allyl-3 éthyl-6, $C_8H_{11}N_3O_2$, F_{inst} = 118-120° (*i*-PrOH + ligroïne), **8** *f*.

Dialkyl-1.3 *dioxo*-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazines*-1.3.5, **14**. Diméthyl, $C_5H_7N_3O_2$, F_{inst} = 160-162° (*i*-PrOH), F = 159-161° (C_6H_6) ([1]), **14** *a*. Diéthyl, $C_7H_{11}N_3O_2$, F_{inst} = 120-122° (C_6H_6 + C_6H_{12}), **14** *b*. Diallyl, $C_9H_{11}N_3O_2$, $Eb_{0,3}$ = 146-148°, n_D^{20} = 1,515, **14** *c*.

Trialkyl-1.3.6 *dioxo*-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazines*-1.3.5, **9** (pour mémoire). Caractéristiques déjà données ([1]).

(*) Séance du 3 juillet 1978.

([1]) A. ÉTIENNE, A. LE BERRE, G. LONCHAMBON, J. ROQUES et B. LEMMENS, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 285.

([2]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON, J. ROQUES, B. LEMMENS et F. PINTARD, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, (*a*) p. 91; (*b*) p. 509.

([3]) A. ÉTIENNE et B. BONTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (*a*) 1974, p. 1497; (*b*) 1975, p. 1419.

([4]) A. OSTROGOVICH, *Gaz. Chim. Ital.*, 27, n° 2, 1897, p. 424.

([5]) Bayer A. G. (H. G. SCHLEE, K. SASSE et E. KUHLE), Brevet ouest-allemand, n° 2 351 556, 1975.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle, 292, *rue Saint-Martin,* 75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination par RMN du* ^{13}C *de la configuration des alcools allyliques* RCH=CR'CH$_2$OH. Note (*) de **Bernard Jousseaume** et **Jean-Georges Duboudin,** transmise par M. Raymond Calas.

Les mesures du déplacement chimique par RMN du ^{13}C du groupe hydroxyméthyle dans des alcools allyliques RCH=C (R') CH$_2$OH montrent des différences significatives qui permettent de proposer une méthode d'attribution de configuration de ces composés.

*The carbon-*13 *chemical shift values of the hydroxymethyl group in* (Z) *and* (E) *isomers of allylic alcohols* RCH=C(R') CH$_2$OH *are presented. From the differences in chemical shift the configuration of these compounds can be assigned.*

Au cours de travaux récents [(1), (2)], nous avons été amenés à déterminer par spectrographie RMN la configuration d'alcools allyliques RCH=CR'CH$_2$OH obtenus suivant des réactions stéréospécifiques. Or, si les attributions de configuration d'alcènes à double liaison trisubstituée sont déjà difficiles lorsque l'on ne dispose que d'un seul isomère, elles s'avèrent particulièrement délicates dans le cas de ces alcools (3). Aussi avons-nous synthétisé certains couples d'alcools afin de mettre au point une méthode de détermination de configuration de ces composés. Le mode de préparation de ces échantillons est décrit ailleurs (4). Après avoir montré que certaines déterminations de configuration par RMN de ^{1}H ne sont pas généralisables à tous les alcools allyliques, nous proposons une méthode de détermination par RMN du ^{13}C.

Quelques attributions par RMN de ^{1}H de la configuration d'alcools allyliques RCH=CR'CH$_2$OH reposent sur les effets des complexes d'europium sur les déplacements chimiques [(5), (6)] : la variation de déplacement chimique induite par l'europium sur les protons du groupe R est la plus importante lorsque R est placé en *cis* du groupe CH$_2$OH. Cependant, hormis quelques exemples où les auteurs ont pu disposer de couples d'isomères, les travaux effectués ne se rapportent qu'à une série d'alcools de même configuration, si bien qu'il ne semble pas qu'une règle générale puisse en être déduite. D'autres auteurs (7) effectuent leurs attributions de configuration à partir des valeurs δ(CH$_2$OH) qui, si R et R' sont des groupes alkyle, sont plus faibles pour les alcools (E) que pour leurs isomères (Z). Nous avons vérifié ce résultat dans quelques exemples, mais nous avons trouvé que ce critère n'est pas généralisable, en particulier lorsque R = Ph (tableau I).

De même, il a été observé (3) un déplacement vers les champs forts du signal du proton éthylénique lorsqu'on passe de l'isomère (E) à l'isomère (Z), mais ce résultat admet quelques exceptions et les écarts sont parfois très faibles (tableau I).

On a d'autre part déterminé dans divers systèmes éthyléniques [(8), (9)] la valeur de la constante de couplage $^{3}J(^{13}C-C=C-^{1}H)$ et trouvé $^{3}J^{trans}_{C-H} > {}^{3}J^{cis}_{C-H}$ ($^{3}J^{trans} \simeq 14$ Hz, $^{3}J^{cis} \simeq 7$ Hz). On pouvait s'attendre à voir ce résultat vérifié dans le cas de nos composés. Nous avons effectué les spectres de RMN du ^{13}C de couples d'alcools isomères à l'aide d'un appareillage « Brucker WP 60 » fonctionnant à 15,08 MHz. L'examen des spectres montre que les valeurs de $^{3}J_{C-H}$ vont dans le sens prévu, mais les écarts entre ces valeurs ne sont pas assez grands pour que l'on puisse, si l'on ne dispose que d'un seul isomère, attribuer sa configuration à coup sûr, par exemple allyl CH=C(Ph)CH$_2$OH, isomère (Z) : $^{3}J = 9$ Hz, isomère (E) : $^{3}J = 7$ Hz et PhCH=C(Ph)CH$_2$OH, isomère (Z) : $^{3}J = 9$ Hz, isomère (E) : $^{3}J = 7$ Hz.

TABLEAU I

Déplacements chimiques (en parties par million par rapport au TMS en référence interne) *des protons caractéristiques des alcools* RCH=C (R') CH_2OH (solvant : CCl_4)

		RCH=C (R') CH_2OH						
	R — R'	Me — Et	Me — allyle	Me — Ph	Ph — Me	Ph — Et	Ph — allyle	Ph — Ph
H—C=C (proton éthylénique)	(Z)	5,24	5,47	5,72	6,25	6,25	6,28	4,37
	(E)	5,34	5,47	5,75	6,38	6,40	6,61	4,23
C=C—CH_2OH	(Z)	4,00	4,00	4,25	4,07	4,08	4,10	6,70
	(E)	3,86	3,87	4,20	4,03	4,12	4,12	6,56

TABLEAU II

Déplacements chimiques en RMN ^{13}C, *du carbone porteur du groupe hydroxyle dans les alcools* RCH=C (R') CH_2OH (solvant $CDCl_3$, réf. : TMS)

R — R'	Me — Et	allyle — Ph	Ph — Me	Ph — Ph	Et_2NCH_2 — Et	Et_2NCH_2 — Ph
(Z)	59,9	59,6	61,6	59,9	61,3	61,5
(E)	66,5	67,3	68,4	68,3	65,2	66,3

Nous avons alors examiné le déplacement chimique du carbone allylique, qui dans les systèmes tels que $-CH=C\langle$ (avec un carbone $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$), résonne à champ plus fort s'il est en *cis* du proton éthylénique que s'il est en *trans* [(10), (11)]. Nous avons relevé des différences significatives entre les valeurs du déplacement chimique du carbone porteur de la fonction alcool. Les valeurs moyennes observées définies par rapport au TMS sont : $\delta CH_2OH = 67{,}0 \pm 1{,}7.10^{-6}$ pour les dérivés (E) et $\delta CH_2OH = 60{,}6 \pm 1.10^{-6}$ pour leurs isomères (Z) (tableau II). Ce critère est également valable pour les amino-alcools $Et_2NCH_2CH=C(R')CH_2OH$.

En conclusion, l'examen du déplacement chimique en RMN du ^{13}C du carbone porteur du groupe hydroxyle semble être un bon critère d'attribution de la configuration des alcools $RCH=CR'CH_2OH$.

Monsieur Petraud a réalisé les spectres RMN du ^{13}C.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) B. JOUSSEAUME et J. G. DUBOUDIN, *J. Organometal. Chem.*, 91, C1, 1975.
(2) B. JOUSSEAUME, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Bordeaux, 1977.
(3) D. J. FAULKNER, *Synthesis*, 1971, p. 175.

([4]) J. G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).
([5]) H. G. RICHEY et F. W. VON REIN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3781.
([6]) R. MORNET, L. GOUIN et G. BOUET, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 229.
([7]) S. L. THI THUAN et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1861.
([8]) U. VOGELI et W. VON PHILIPSBORN, *Org. Magn. Reson.*, 7, 1975, p. 617.
([9]) J. E. ANDERSON, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 4079.
([10]) J. B. STOTHERS, *Carbon* ^{13}NMR *Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
([11]) H. BROUWER et J. B. STOTHERS, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 1361.

Laboratoire de Chimie organique, Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Associations phénol-éthers aromatiques : relations entre* $\Delta\nu_{OH}$ *et l'énergie d'orbitales frontières.* Note (*) de **Jean-Paul Seguin, Pierre Bauer, Raoul Uzan** et **Jean-Pierre Doucet**, transmise par M. Georges Champetier.

Les paramètres $\Delta\nu_{OH}$, caractéristiques des associations par liaison hydrogène entre le phénol, donneur commun, et des éthers aromatiques sont reliés linéairement aux énergies des orbitales σ les plus localisées sur l'atome d'oxygène des accepteurs, obtenues par CNDO/2. Il n'existe pas de relation entre $\Delta\nu_{OH}$ et les densités de charge au niveau de l'oxygène.

For H bonding associations between phenol and aromatic ethers, relationships are established between $\Delta\nu_{OH}$ *and the energy of the* σ *molecular orbitals the most localised on the oxygen atom, obtained by* CNDO/2. *No relation is observed between* $\Delta\nu_{OH}$ *and charge density on the oxygen.*

Les spectres infrarouges de l'association du phénol avec les composés aromatiques comprenant un hétéroélément sur une chaîne latérale montrent l'existence de deux vibrateurs OH associés. L'influence structurale sur l'association de plus faible énergie ayant été reliée pour un ensemble de 36 dérivés aromatiques [([1]), ([2])] aux densités de charge π développées au niveau des atomes de l'accepteur, nous nous proposons de définir un paramètre qui rende compte de l'association de plus forte énergie et de ses variations en fonction des modifications structurales.

Les accepteurs retenus ici sont le phénol, l'anisole et des dérivés mono et polysubstitués de l'anisole, le donneur unique de proton est le phénol. L'importance de l'association donneur-accepteur est caractérisée par $\Delta\nu_{OH}$ qui représente la différence des nombres d'onde du vibrateur OH libre et du vibrateur OH le plus fortement associé. Les spectres infrarouges sont effectués avec des solutions d'éther oxyde 0,2 M et de phénol 0,01 M dans CCl_4. Certaines de nos valeurs recoupent parfaitement celles publiées dans la littérature [([3]), ([4])]. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau.

Les valeurs des densités de charge totale (q^0_t) et sigma (q^0_σ) sur l'atome d'oxygène de la fonction éther oxyde, ainsi que les énergies des orbitales moleculaires π et σ les plus hautes occupées, obtenues par la méthode CNDO/2 ([5]) sont regroupées dans le tableau. Les angles et longueurs de liaisons ont des valeurs standard ([6]). Toutes les structures sont décrites planes à l'exception de celle du diMe-2.6 anisole dans laquelle le plan du méthoxy est perpendiculaire à celui du noyau benzénique ([7]). L'angle valenciel de l'oxygène est fixé à 120° bien que d'autres valeurs aient été proposées dans la littérature [([8])-([11])]. Pour le vibrateur OH libre, nous retenons, comme Seidel ([10]) et Remko ([11]), la valeur standard de 0,96 Å alors que Ioki et coll. retiennent la valeur de 1,03 Å ([12]). Lorsqu'un composé présente plusieurs conformations, le calcul est effectué pour chacune d'elles, le conformère est désigné *cis* lorsque le substituant est du même côté que le groupe méthyle du méthoxy des anisoles et *trans* dans le cas contraire.

Étant donné que les travaux de la littérature mentionnent pour des équilibres accepteur-donneur l'intervention de phénomènes du type électrostatique ou transfert de charge, l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur l'association par liaison hydrogène sera par conséquent rapproché des paramètres densité de charge et énergie d'orbitales moléculaires frontières pour en déduire ceux qui caractérisent le mieux l'évolution du $\Delta\nu_{OH}$ avec la structure de l'accepteur.

L'introduction d'un radical méthyle en *para* du groupe méthoxy de l'anisole ne provoque aucune modification de la densité de charge totale au niveau de l'oxygène alors qu'elle accroît le $\Delta\nu_{OH}$ de 7 cm^{-1}. De même, un groupe méthoxy en *para* du groupe fonctionnel de l'anisole augmente sensiblement la force d'association avec le phénol ($\Delta\Delta\nu_{OH} = 12$ cm^{-1}) alors que q_t^0 ne varie que de 4.10^{-4} *e* seulement. Ainsi, le paramètre q_t^0 est assez peu sensible aux influences structurales à l'exception du phénol qui possède un q_t^0 supérieur à celui de l'anisole (tableau). Par ailleurs, la densité de charge q_σ^0 n'évolue pas toujours dans le même sens que la force d'association et des remarques analogues peuvent être formulées en ce qui concerne la variation du paramètre q_π^0 en fonction de la structure de l'accepteur.

TABLEAU

Association du phénol avec le phénol et des anisoles : évolution du $\Delta\nu_{OH}$ *et de paramètres semi-empiriques obtenus par* CNDO/2 *en fonction de la structure des accepteurs*

			Densité de charge		Énergie des orbitales (u. a.)		
N°	Substituant	$\Delta\nu_{OH}$	q_t^0	q_σ^0	π_1	σ_1	σ_3
			Phénol				
	H	130 ([a]), ([f])	6,259 7	4,327 4	−0,453 9	−0,503 2	–
			Anisoles				
1.......	H	165 ([a]), ([f])	6,217 3	4,310 1	−0,448 2	−0,496 9	−0,609 6
2.......	Me-4	172 ([a])	6,217 3	4,308 1	−0,424 8	−0,489 3	−0,595 0
3.......	*cis* Me-3	170	6,217 6	4,311 5	−0,442 9	−0,488 6	−0,602 2
	trans Me-3		6,217 2	4,310 4	−0,441 4	−0,486 8	−0,594 2
4.......	*cis* diMe-3.4	175	6,217 9	4,310 6	−0,422 0	−0,482 4	−0,591 8
	trans diMe-3.4		6,218 1	4,310 6	−0,422 1	−0,484 2	−0,590 8
5.......	*cis* MeO-4	177 ([a])	6,217 7	4,305 9	−0,411 5	−0,485 9	−0,607 8
	trans MeO-4		6,217 8	4,306 0	−0,411 4	−0,484 6	−0,575 3
6.......	*cis* MeO-3	162	6,216 7	4,312 4	−0,434 2	−0,510 1	−0,602 8
	trans MeO-3		6,217 5	4,313 1	−0,436 3	−0,498 0	−0,602 1
	trans MeO-3 ([c])		6,216 3	4,311 8	−0,438 8	−0,490 2	−0,579 4
7.......	F-4	157 ([a])	6,215 5	4,306 9	−0,438 3	−0,500 4	−0,624 5
8.......	F-3	140	6,214 3	4,310 2	−0,455 7	−0,522 5	−0,623 2
			6,214 4	4,310 2	−0,457 4	−0,510 4	−0,616 1
9.......	diMe-2.6	210	6,227 2	–	−0,445 0	−0,470 2	−0,562 2
10.......	*trans* MeO-2	145	6,208 8	4,297 0	−0,420 1	−0,504 8	−0,597 8

([a]) et ([b]) en accord avec ([3]) et ([4]); ([c]) les deux MeO sont symétriques par rapport à l'axe C_2-C_5.

Les niveaux d'énergie des premières orbitales frontières semblent plus sensibles aux effets structuraux. Dans le tableau, la première orbitale moléculaire la plus haute occupée est π_1 et pour l'ensemble des structures étudiées, l'atome d'oxygène du groupe méthoxy contribue pour 20 % environ dans sa formation. Pour l'anisole et ses dérivés (structures 1 à 8), la corrélation entre $\Delta\nu_{OH}$ et l'énergie de l'orbitale π_1 se traduit par une droite dont le coefficient de corrélation est 0,81 avec un écart moyen de 5,3 cm^{-1}. Une corrélation de qualité analogue est obtenue, l'énergie de l'orbitale moléculaire prise en compte étant celle de l'orbitale π_3, plus profonde que la première mais également localisée sur l'oxygène. Avec ces mêmes

structures, la corrélation entre $\Delta\nu_{OH}$ et l'énergie de l'orbitale moléculaire σ la plus haute occupée donne les résultats suivants : coefficient de corrélation 0,98, écart moyen 2,09 cm^{-1}. Le point représentatif du phénol est situé hors de la droite.

Par contre, les composés 9 et 10 sont situés au voisinage de la droite de corrélation et leur introduction dans le calcul conduit à l'équation

$$\Delta\nu_{OH} = 1\,458\ E_{\sigma_1} + 886,$$

le coefficient de corrélation est 0,96, l'écart moyen est 4 cm^{-1}, l'énergie, exprimée en unité atomique, correspond à la valeur moyenne des différents conformères d'une même configuration. Des relations analogues peuvent être obtenues avec l'énergie de l'orbitale σ_3 qui est aussi fortement localisée sur l'atome d'oxygène.

L'énergie des plus hautes orbitales occupées σ_1 et σ_3, qui sont les plus localisées sur l'oxygène de la fonction éther, rend compte de façon satisfaisante des variations du $\Delta\nu_{OH}$ avec la structure des anisoles. Une généralisation de ce travail devrait justifier ce traitement et permettre son extension à d'autres éthers-oxydes et son application à des hétérocycles.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) J. P. Seguin, P. Bauer, R. Uzan et J. P. Doucet, *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes*, 11, n° 1-2, 1977, p. 143.
(2) J. P. Seguin, P. Bauer, R. Uzan et J. P. Doucet, *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes*, 12, 1978, p. 187.
(3) H. Seidel, Ch. Ritter, J. Fruwert et G. Geiseler, *Spectrochim. Acta*, 32 A, 1976, p. 705.
(4) B. B. Wayland et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5240.
(5) J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, New York, 1970.
(6) J. A. Pople et M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4253.
(7) T. Kobayashi et S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1974, p. 2563.
(8) J. Catalan et A. Macias, *J. Mol. Struct.*, 38, 1977, p. 209.
(9) T. Pedersen, N. W. Larsen et L. Nygaard, *J. Mol. Struct.*, 4, 1969, p. 59.
(10) V. H. Seidel, H. J. Kohler, J. Fruwert et G. Geiseler, *Z. Phys. Chemie*, 258, 1977, p. 508.
(11) M. Remko, *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, 104, 1977, p. 177.
(12) Y. Ioki, H. Kawana et K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 1978, p. 963.

Laboratoire de Chimie organique physique,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles, 33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex*;
Laboratoire de Chimie organique physique, U.E.R. de Chimie,
1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions chimiques et mouvement de surface fluide.* Note (*) de **Walter Dalle-Vedove, Paulo Mascarello Bisch, Albert Sanfeld** et **Annie Steinchen,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Le couplage de cinétiques chimiques et de l'hydrodynamique permet à une réaction chimiquement stable d'engendrer un mouvement convectif d'une surface séparant deux milieux fluides non miscibles. Il s'agit là d'une nouvelle variété d'instabilités pouvant se manifester dans des couches interfaciales.

The coupling between chemical reactions and hydrodynamics can induce the onset of convection at an interface between two immiscible fluids even for intrinsically stable chemical reactions. New types of instabilities may then arise in interfacial layers.

INTRODUCTION. — Des réactions chimiques à l'interface plane infinie séparant deux fluides immiscibles initialement au repos peuvent induire des déformations et des mouvements convectifs de la surface et des milieux adjacents [(1), (2)]. Des travaux antérieurs [(3), (4)] nous avait permis de montrer que, pour une espèce fluctuante, l'instabilité hydrodynamique ne peut apparaître que si la cinétique comporte au moins une étape autocatalytique et que si son action l'emporte sur les effets visqueux, diffusifs et sur l'activité superficielle. Pour deux espèces fluctuantes, une analyse limitée à un domaine restreint de fréquences et de longueurs d'onde conduisait à l'existence de nouvelles variétés d'instabilité (5). Même une réaction intrinsèquement stable peut engendrer hors d'équilibre des mouvements de la surface et le couplage hydrodynamique peut élargir la zone d'instabilité chimique (6). Nous établissons ici des critères explicites d'instabilité pour deux espèces dans n'importe quelle gamme de fréquences ω et de nombres d'onde k. Notre but est de montrer dans quelles conditions des réactions intrinsèquement stables en phase volumique uniforme, peuvent néanmoins engendrer une instabilité hydrodynamique lorsque ces mêmes réactions se déroulent à l'interface de deux fluides. La température ne fluctue pas et l'état de base est stationnaire, uniforme et au repos. Sa géométrie est plane et infinie. Nous négligeons les effets visqueux des phases volumiques.

CONDITIONS GÉNÉRALES D'INSTABILITÉ POUR DEUX ESPÈCES. — Nous utilisons le même formalisme développé dans nos publications précédentes [(4), (5), (7)] : équations de Navier-Stokes pour des fluides newtoniens incompressibles; continuité des vitesses normales à la surface, conditions de Laplace généralisée et de Marangoni-Aris, bilan de matière interfaciale comprenant la source chimique, la diffusion et la convection interfaciales; l'équation d'état de surface assure le couplage cinétique-hydrodynamique.

L'analyse linéaire de la stabilité donne l'équation de compatibilité :

$$(1)\quad \omega^3+a_1\,\omega^2+a_2\,\omega+a_3=0,$$

avec

$$(2)\quad a_1=k^2\left[\frac{\eta_d+\eta_s}{\Gamma_T}+\mathscr{D}_1^s+\mathscr{D}_2^s\right]-C_{11}-C_{22},$$

$$(3)\quad a_2 = k^4\left[\left(\frac{\eta_d+\eta_s}{\Gamma_T}\right)(\mathscr{D}_1^s+\mathscr{D}_2^s)+\mathscr{D}_1^s\,\mathscr{D}_2^s\right]$$
$$+k^2\left[\frac{\Gamma_2\,\alpha_2}{\Gamma_T}+\frac{\Gamma_1\,\alpha_1}{\Gamma_T}\right.$$
$$\left.-\frac{(\eta_d+\eta_s)}{\Gamma_T}(C_{11}+C_{22})-C_{11}\,\mathscr{D}_2^s-C_{22}\,\mathscr{D}_1^s\right]-C_{11}\,C_{22}-C_{12}\,C_{21},$$

$$(4)\quad a_3 = k^6\left(\frac{\eta_s+\eta_d}{\Gamma_T}\right)\mathscr{D}_1^s\,\mathscr{D}_2^s$$
$$+k^4\left[-\left(\frac{\eta_s+\eta_d}{\Gamma_T}\right)(C_{11}\,\mathscr{D}_2^s+C_{22}\,\mathscr{D}_1^s)+\frac{\Gamma_2}{\Gamma_T}\alpha_2\,\mathscr{D}_1^s+\frac{\Gamma_1}{\Gamma_T}\alpha_1\,\mathscr{D}_2^s\right]$$
$$+k^2\left[\left(\frac{\eta_s+\eta_d}{\Gamma_T}\right)(C_{11}\,C_{22}-C_{12}\,C_{21})\right.$$
$$\left.+\frac{\Gamma_2}{\Gamma_T}(\alpha_1\,C_{12}-\alpha_2\,C_{11})+\frac{\Gamma_1}{\Gamma_T}(\alpha_2\,C_{21}-\alpha_1\,C_{22})\right],$$

où Γ_1, Γ_2, Γ_T sont respectivement les adsorptions des espèces 1, 2 et totale dans l'état de référence, $\mathscr{D}_1^s$, $\mathscr{D}_2^s$ sont les coefficients de diffusions à la surface, α_1, α_2 les coefficients de l'équation d'état de surface, η_d, η_s les coefficients de viscosité de dilatation et de cisaillement de surface, $C_{\gamma\beta}$ les éléments de la matrice des coefficients des cinétiques réactionnelles.

La stabilité chimique intrinsèque est réalisée pour les conditions :

$$(5)\quad C_{11}<0;\qquad C_{22}<0;\qquad C_{11}\,C_{22}>C_{12}\,C_{21}.$$

Les systèmes chimiques pour lesquels les conditions (5) sont réalisées peuvent néanmoins présenter des possibilités d'instabilité hydrodynamiques. Dans ce cas, l'analyse de la relation (1) conduit aux résultats suivants :

C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{21}	
< 0	< 0	0	0	Toujours stable
–	–	< 0	< 0	Échange de stabilité possible
–	–	> 0	> 0	Surstabilité possible
–	–	> 0	< 0	Échange de stabilité et/ou de sur-
–	–	< 0	> 0	stabilité possible

Les valeurs de $C_{\gamma\beta}$, α_1, α_2, η_s, η_d, $\mathscr{D}_1^s$, $\mathscr{D}_2^s$ conditionnent l'existence de domaines instables.

Exemple. — Nous avons appliqué les résultats du tableau ci-dessus à quelques mécanismes hypothétiques résultant des expériences de Dupeyrat-Nakache ([2]). Le système nitrobenzène-eau (N-W) contient, à l'instant initial, respectivement de l'acide picrique $(HPi)_N$ et du chlorure d'hexadécyltriméthylammonium $(C_{16}NCl)_W$. Des mouvements intenses de l'interface sont observés dans des conditions de déséquilibre de partage. Examinons un schéma très simple ne comportant que des étapes linéaires :

$$(a)\quad (Pi^-)_W \underset{k'_4}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} (Pi^-)_s \underset{k'_5}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} (Pi^-)_N,$$

(*b*) $(C_{16}N^+)_W \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (C_{16}N^+)_s \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} (C_{16}N^+)_N$,

(*c*) $(C_{16}NPi)_W \underset{k'_6}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} (C_{16}NPi)_s \underset{k'_7}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} (C_{16}NPi)_N$,

(*d*) $(C_{16}N^+)_s + (Pi^-)_s \underset{k'_3}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} (C_{16}NPi)_s$.

Les étapes (*a*)-(*c*) sont décrites par des mécanismes de Langmuir, l'étape (*d*) est la réaction de surface. Si on suppose que les deux espèces fluctuantes sont $(C_{16}N^+)_s$ et $(C_{16}NPi)_s$, on obtient toujours un état stationnaire stable. Cependant, d'autres mécanismes impliquant des étapes non linéaires, tels que ceux étudiés en cœur de phase par Pacault et coll. ([8]), peuvent induire l'apparition de mouvements, même lorsque la cinétique chimique est intrinsèquement stable. Par exemple, des cinétiques non linéaires de solvatation-désolvatation interfaciale ([1]) peuvent conduire à des instabilités hydrodynamiques. Tel est le cas pour le second schéma réactionnel que nous avons analysé :

(*a*) $2\,Pi^- + H_2O \rightleftarrows (PiH_2OPi)^{--}$

(*b*) $(PiH_2OPi)^{--} + 2\,C_{16}N^+ \rightleftarrows 2\,C_{16}NPi + H_2O$

Un troisième mécanisme basé sur la formation de triplets entre deux ammoniums et un picrate à l'interface conduit également à l'apparition de convection. Cependant, l'existence de tels agrégats dans des milieux de haute constante diélectrique semble peu probable. La complexité des phénomènes observés peut, toutefois, être liée à la conjonction d'effets différents : transfert de matière, charges superficielles et doubles couches [([9]), ([10])]. L'étude entreprise ici entre dans le cadre général des structures dissipatives de Glansdorff-Prigogine ([11]). Elle vise ultérieurement à modéliser les processus membranaires lors de la chimiotaxie et de l'endocytose ([12]).

Ce travail a été subsidié par le CNP_q (Brésil) et par la Société « Solvay et Cie ».

(*) Séance du 11 septembre 1978.

([1]) J. T. Davies et E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Acad. Press, New York, 1961.

([2]) M. Dupeyrat et E. Nakache, *Proc. "Levich Conference"*, Oxford, 1977.

([3]) A. Sanfeld et A. Steinchen, *Biophys. Chem.*, 3, 1975, p. 99.

([4]) M. Hennenberg, T. S. Sørensen, A. Steinchen et A. Sanfeld, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 1202.

([5]) T. S. Sørensen, M. Hennenberg, A. Steinchen et A. Sanfeld, *J. Coll. Int. Sc.*, 56, 1976, p. 191.

([6]) M. G. Velarde, J. L. Ibanez, T. S. Sørensen, A. Sanfeld et M. Hennenberg, *Proc. "Levich Conference"*, Oxford, 1977.

([7]) A. Sanseld A. Steinchen, M. Hennenberg, P. M. Bisch, D. van Lamsweerde-Gallez et W. Dalle-Vedove, *Symposium on Dynamics and Instability of Fluid Interfaces*, Lyngby-Copenhague, T. S. Sørensen, éd., mai 1978.

([8]) A. Pacault, P. Hanusse, P. de Kepper, C. Vidal et J. Boissonade, *Acc. Chem. Res.*, 9, 1976, p. 438.

([9]) M. Hennenberg, P. M. Bisch, M. Vignes-Adler et A. Sanfeld, *Symposium on Dynamics and Instability of Fluid Interfaces*, Lyngby-Copenhague, T. S. Sørensen, éd., mai 1978.

([10]) P. M. Bisch et A. Sanfeld, dans *Lecture Notes in Physics*, J. C. Legros et J. L. Platten, éd., Springer-Verlag, 72, 1978, p. 112.

([11]) P. Glansdorff et I. Prigogine, *Structure, Stabilité et Fluctuations*, Masson, Paris, 1971.

([12]) G. L. Nicolson, *Biochim. Biophys. Acta*, 457, 1976, p. 57; *Ibid.*, 458, 1976, p. 1.

Chimie-Physique-II, Université Libre de Bruxelles,
Campus Plaine, boulevard du Triomphe, 1050 *Bruxelles.*

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLECTRIQUES. — *Moments électriques des liaisons dans les molécules des chlorométhanes.* Note (*) de **Józef Hurwic** et **Justin Maximilien N'Gandu-Muamba,** présentée par M. Paul Laffitte.

En supposant que, dans les molécules de tous les chlorométhanes, le moment électrique de la liaison C – H possède la même valeur 0,4 D, tirée de mesures pour le toluène, on a, à partir des valeurs expérimentales des moments dipolaires et des angles entre les liaisons, calculé le moment de la liaison C – Cl pour CH_3Cl (1,6 D), CH_2Cl_2 (1,0 D) et $CHCl_3$ (0,9 D).

Assuming that in all chloromethane molecules the electric moment of C – H *bond has the same value of* 0.4 D, *obtained from the measurements for toluene, and using the experimentally determined dipole moments and angles between the bonds, the* C – Cl *bond moment has been calculated for* CH_3Cl (1.6 D), CH_2Cl_2 (1.0 D) *and* $CHCl_3$ (0.9 D).

Thomson [1] a montré que le moment dipolaire d'une molécule peut être considéré comme la somme géométrique des moments de toutes les liaisons intramoléculaires. Depuis, dans certaines considérations théoriques, on calcule le moment moléculaire par addition vectorielle des moments des liaisons. On trouve les valeurs nécessaires dans les tableaux dressés à partir des valeurs expérimentales du moment dipolaire de plusieurs composés. Mais on oublie souvent que les liaisons entre les atomes déterminés ne sont pas tout à fait identiques dans les différentes molécules. En négligeant cette circonstance, on peut aboutir à des contradictions évidentes, même pour des molécules aussi simples que celles des chlorométhanes.

La molécule de méthane, à cause de sa symétrie tétraédrique, est non polaire. Mais le moment dipolaire nul de cette molécule (*fig.* 1) peut être présenté comme la somme géométrique de deux vecteurs colinéaires : $\boldsymbol{\mu}(\overset{-}{C}-\overset{+}{H}_3)$ et $\boldsymbol{\mu}(\overset{-}{C}-\overset{+}{H})$:

$$\boldsymbol{\mu}(H-C)+\boldsymbol{\mu}(CH_3)=0,$$

d'où

$$\boldsymbol{\mu}(CH_3)=-\boldsymbol{\mu}(H-C)=\boldsymbol{\mu}(C-H).$$

En passant aux valeurs absolues, on obtient :

$$\mu(CH_3)=\mu(CH).$$

La substitution, dans la molécule de méthane, d'un, de deux, ou de trois atomes d'hydrogène par un, deux, ou trois atomes de chlore, détruit la symétrie tétraédrique de la molécule et provoque l'apparition d'un moment dipolaire. Le remplacement du quatrième atome d'hydrogène par un atome de chlore rétablit la symétrie initiale. Par conséquent, le tétrachlorure de carbone est non polaire. En appliquant à ce composé le même raisonnement que celui concernant le méthane, on trouve

$$\mu(\overset{+}{C}\overset{-}{Cl}_3)=\mu(\overset{+}{C}-\overset{-}{Cl}).$$

Dans la littérature on traite souvent les molécules des mono-, di- et trichlorométhanes comme strictement tétraédriques (angles entre les liaisons : 109°28′) et on suppose que $\mu(C-H)$ possède la même valeur, soit a, dans toutes ces molécules et de même $\mu(C-Cl)\equiv b$.

Le moment dipolaire du toluène, déterminé expérimentalement [2], peut être pris pratiquement comme égal à $\mu(CH_3)=\mu(C-H)=a\cong 0{,}4$ D. Pareillement, on peut prendre pour $\mu(C-Cl)$ le moment dipolaire du chlorobenzène : $b\cong 1{,}6$ D [2]. Calculons, suivant ces hypothèses, les moments dipolaires des trois chlorométhanes polaires : CH_3Cl, CH_2Cl_2 et $CHCl_3$.

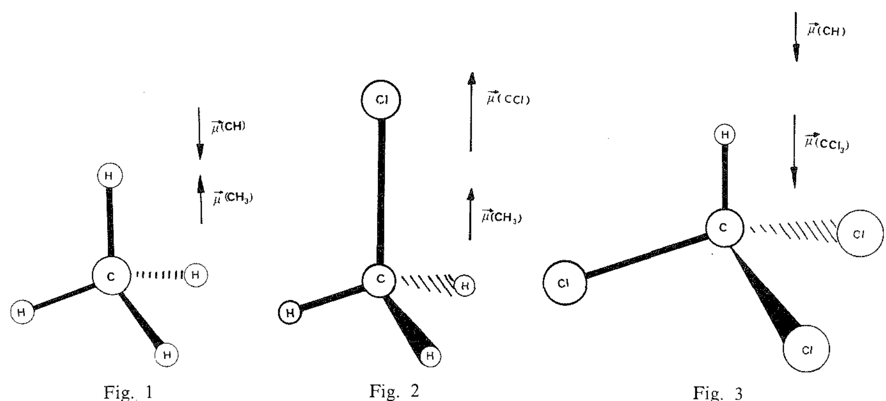


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Dans la molécule CH_3Cl (*fig.* 2), les vecteurs $\boldsymbol{\mu}(\overset{-}{Cl}-\overset{+}{C})$ et $\boldsymbol{\mu}(\overset{-\,+}{CH_3})$ sont colinéaires, donc $\mu(CH_3Cl)=\mu(CCl)+\mu(CH_3)=\mu(CCl)+\mu(CH)=b+a\cong 2{,}0$ D.

De même, dans la molécule $CHCl_3$ (*fig.* 3), les moments $\boldsymbol{\mu}(C-H)$ et $\boldsymbol{\mu}(CCl_3)$ sont portés par le même axe, alors :

$\mu(CHCl_3)=\mu(CH)+\mu(CCl_3)=\mu(CH)+\mu(CCl)=a+b\cong 2{,}0$ D.

En observant la figure 4, on peut constater que

$\boldsymbol{\mu}(CH_2Cl_2)=\boldsymbol{\mu}(CH_2)+\boldsymbol{\mu}(CCl_2)$;

$$\mu(CH_2)=2\,\mu(CH)\cos\frac{1}{2}(109°28')=2\,a\cos\frac{1}{2}(109°28');$$

$$\mu(CCl_2)=2\,\mu(CCl)\cos\frac{1}{2}(109°28')=2\,b\cos\frac{1}{2}(109°28').$$

A cause de la colinéarité des vecteurs $\boldsymbol{\mu}(CH_2)$ et $\boldsymbol{\mu}(CCl_2)$, on a

$$\mu(CH_2Cl_2)=\mu(CH_2)+\mu(CCl_2)=2\,(a+b)\cos\frac{1}{2}(109°28')\cong 2{,}3\text{ D}.$$

Les résultats de ces calculs sont en désaccord avec les valeurs expérimentales $\mu(CH_3Cl)\cong 1{,}9$ D, $\mu(CH_2Cl_2)\cong 1{,}6$ D et $\mu(CHCl_3)\cong 1{,}2$ D [2]. Les deux dernières valeurs ont été confirmées par nos propres mesures à 25°C dans le *n*-hexane et dans le benzène en utilisant la méthode de Guggenheim et Smith de façon décrite ailleurs [3].

Les contradictions entre le calcul vectoriel et l'expérience proviennent du fait qu'en réalité, lorsqu'on passe d'un composé à l'autre, la polarisation des liaisons varie, c'est-à-dire que le moment de la liaison dépend des autres liaisons dans lesquelles les atomes concernés sont engagés. En plus, dans les molécules considérées, la répulsion entre les atomes d'hydrogène ainsi que la répulsion entre les atomes de chlore et l'attraction entre les atomes d'hydrogène et ceux de chlore déforment la structure tétraédrique. Par conséquent

$\widehat{HCH}\equiv\alpha>109°28'$; $\widehat{ClCCl}\equiv\beta>109°28'$ et $\widehat{HCCl}\equiv\gamma<109°28'$.

La répartition de la densité électronique et les positions des noyaux dans une molécule représentent une réalité physique. Alors, le moment dipolaire total et les angles entre les liaisons sont des grandeurs objectives déterminables expérimentalement. Les moments des liaisons, par contre, n'ont pas de sens absolu, mais dépendent du découpage, assez arbitraire, du nuage électronique. Essayons donc de calculer, à partir des moments dipolaires totaux expérimentaux et des angles déterminés expérimentalement, avec des erreurs d'ailleurs assez grandes [4], les moments $\mu(C-Cl)=b$ dans les molécules étudiées en supposant que $\mu(C-H)=a=0{,}4$ D.

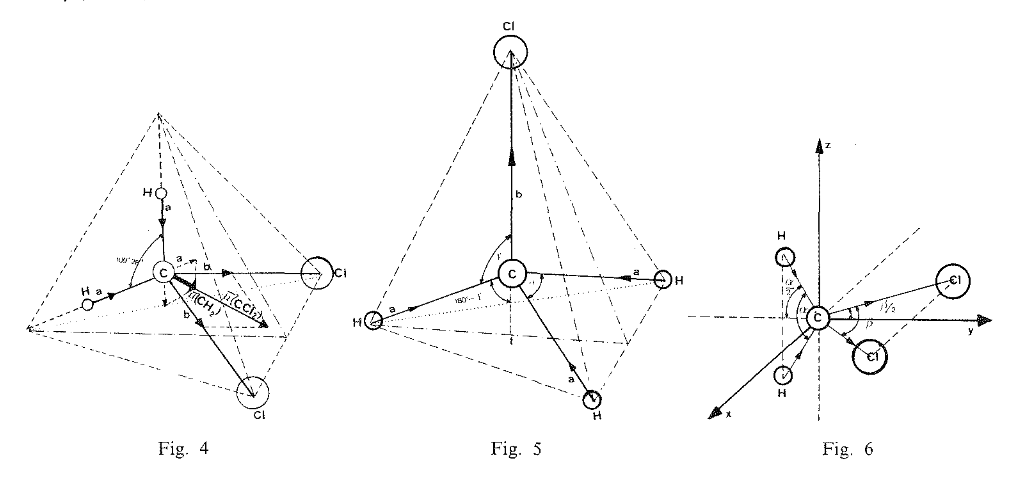


Fig. 4 Fig. 5 Fig. 6

Pour la molécule CH_3Cl prenons $\mu \cong 1{,}9$ D et $\widehat{HCH}=\alpha \cong 112°$. Suivant les simples calculs trigonométriques (*fig.* 5) :

$$HH=2\,CH \sin\frac{\alpha}{2} \qquad \text{et} \qquad H\,t=HH\frac{1}{\sqrt{3}}=CH \sin(180°-\gamma),$$

d'où

$$180°-\gamma=\text{Arc sin}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\sin\frac{\alpha}{2}\right).$$

Dans le cas considéré : $180°-\gamma=73°12'$. L'équation

$$\mu(CH_3Cl)=b+3\,a\cos(180°-\gamma)$$

conduit au résultat $b \cong 1{,}6$ D.

Pour la molécule CH_2Cl_2 prenons $\mu \cong 1{,}6$ D et $\widehat{HCH} \cong \widehat{ClCCl} \cong 112°$. Il serait plus commode de représenter la géométrie de cette molécule dans un système de coordonnées xyz (*fig.* 6), en disposant l'atome de carbone à l'origine du système et les deux liaisons C — H dans le plan zCy, de manière que l'axe y soit la bissectrice de l'angle entre ces deux liaisons. On les oriente, de plus, vers les y négatifs et une de ces liaisons vers les z positifs, l'autre vers les z négatifs. On peut démontrer que, dans cette situation, les liaisons C — Cl sont dans le plan xCy, disposées aussi symétriquement par rapport à l'axe y et pointant vers les y positifs. Les deux moments $\boldsymbol{\mu}(CCl_2)$ et $\boldsymbol{\mu}(CH_2)$ sont colinéaires suivant l'axe y. Donc

$$\mu(CH_2Cl_2)=2\left(a\cos\frac{\alpha}{2}+b\cos\frac{\beta}{2}\right), \qquad \text{d'où} \quad b=1{,}0\text{ D}.$$

Enfin, pour la molécule $CHCl_3$, prenons : $\mu \cong 1{,}2$ D et $\widehat{ClCCl} \cong 112°$. Par le même calcul, que dans le cas de la molécule CH_3Cl, on obtient :

$$180° - \gamma = \text{Arc sin}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \frac{\beta}{2}\right) = 73°12'.$$

et

$$\mu(CHCl_3) = a + 3\,b \cos(180° - \gamma).$$

Cette dernière équation conduit à la valeur $b = 0{,}9$ D.

En conclusion, on voit que, si on suppose $\mu(C-H) = ct$, il faut attribuer différentes valeurs à $\mu(C-Cl)$, selon que, la molécule du chlorométhane comporte un, deux ou trois atomes de chlore. Ainsi, en général, pour calculer le moment dipolaire d'une molécule, suivant le modèle vectoriel, il faut traiter les moments des liaisons avec beaucoup de prudence et en tenant compte des angles réels entre les liaisons.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

([1]) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 46, 1923, p. 497.

([2]) A. L. MCCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London 1, 1963; 2, Rahara Enterprises, Cal. 1974.

([3]) J. HURWIC, *Actualité Chim.*, n° 6, 1975, p. 5.

([4]) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication n° 11, The Chemical Society, London, 1958.

Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo*, 13331 *Marseille Cedex* 03.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Adsorption de gaz facilement condensable par les zéolites. Forme de la courbe caractéristique utilisable à des fins de réfrigération ou de chauffage.* Note (*) de **Marie-Hélène Simonot-Grange** et **Jean-Jacques Guilleminot,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'adsorption par une zéolite d'un gaz en équilibre avec sa phase liquide conduit à écrire la courbe caractéristique sous la forme $\log \theta = f[(T_0 - T/T_0)^2]$. Cette relation linéaire permet de prévoir le meilleur couple adsorbat-zéolite capable de produire du froid ou de la chaleur à une température souhaitée.

The adsorption by a zeolite of a gas in equilibrium with its liquid phase results in writing the characteristic curve as $\log \theta = f[(T_0 - T/T_0)^2]$. *This linear relation allows the best adsorbate-zeolite couple capable of generating cold or heat at a desired temperature, to be predicted.*

L'adsorption d'un gaz par un adsorbant zéolitique conduit à un équilibre divariant. Les variables intensives dont dépend l'état du système, pression P du gaz, température T, et coefficient de remplissage θ de l'adsorbant sont liées par une relation $\psi(P, T, \theta) = 0$. Si le gaz est également en équilibre avec sa phase liquide à la température T_0, inférieure à T, l'équilibre monovariant gaz-liquide impose une relation $g(P, T_0) = 0$. En supposant qu'aux interfaces les deux relations d'équilibre soient simultanément vérifiées, la fonction g permet de substituer la variable T_0 à la variable P et de transformer ψ en une fonction $\Phi(T_0, T, \theta) = 0$.

L'adsorption par les zéolites suit la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi (1) développée expérimentalement par Dubinin (2). Cette théorie conduit à une courbe dite « caractéristique » dont la transformée linéaire est précisément la fonction ψ :

$$\log_{10} \theta = -2{,}3 \frac{KR^2}{\beta^2} \left(T \log_{10} \frac{P_0}{P} \right)^2,$$

K, constante relative à la distribution des pores de l'adsorbant; β, coefficient d'affinité permettant de passer de l'adsorption de la vapeur d'eau à celle d'un gaz quelconque; P_0, tension de vapeur saturante du gaz à la température de l'adsorbant.

La fonction g est directement donnée par l'équation de Clapeyron. En prenant une valeur moyenne constante de la chaleur latente et de l'entropie normale de vaporisation du liquide dans l'intervalle T, T_0, l'application de cette équation aux deux couples de valeurs P, T_0 et P_0, T donne

$$\mathrm{Log}_e \frac{P_0}{P} = -\frac{L}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0 T}.$$

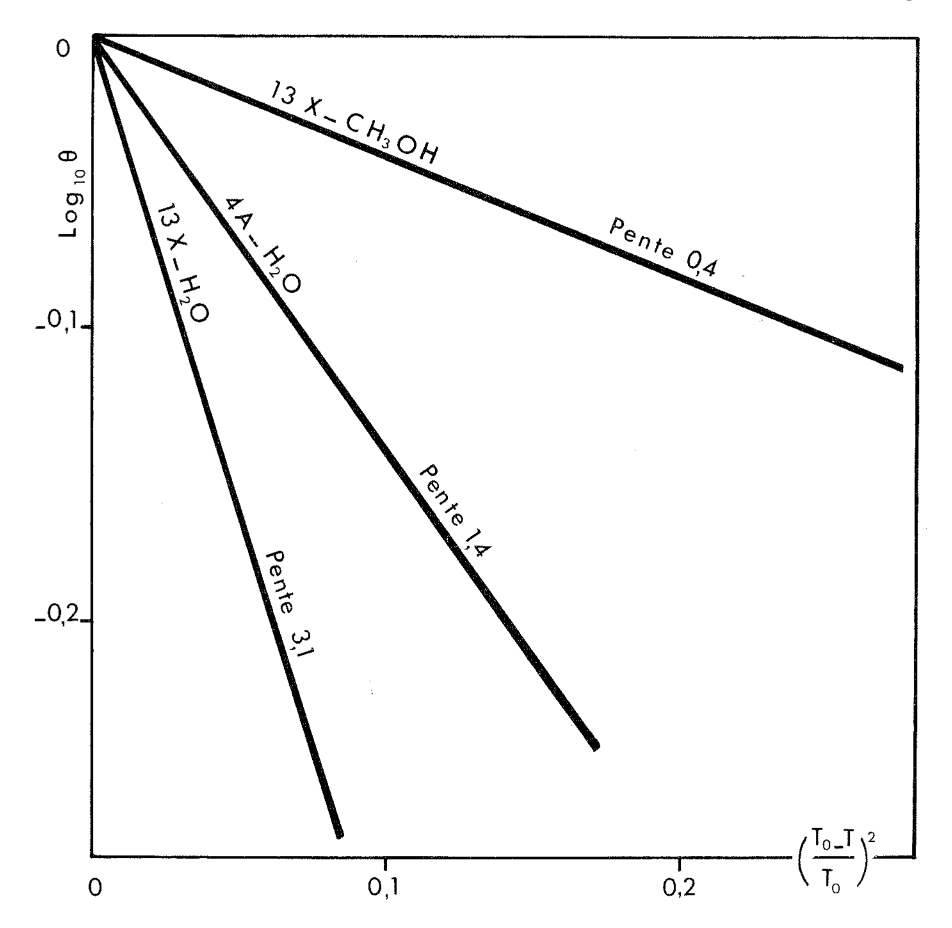
La fonction Φ s'exprime alors sous la forme

$$\log_{10} \theta = -\frac{K}{2{,}3} \cdot \frac{L^2}{\beta^2} \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right)^2.$$

Ainsi lorsque les équilibres interfaciaux gaz-zéolite et gaz-liquide sont simultanément réalisés, le coefficient de remplissage θ de la zéolite est une fonction de l'écart de température relatif des deux interfaces.

La relation établie peut être obtenue par thermogravimétrie sous pression de vapeur contrôlée, les températures de la zéolite et du point froid, partie de l'appareillage contenant le

liquide, étant maintenues constantes au moyen de thermostats. Les masses de gaz adsorbées enregistrées pour différentes valeurs de T et T_0, conduisent au calcul de θ ([3]). Le système constitué par l'ensemble liquide-gaz-zéolite est alors dans un état stationnaire et la relation $\log \theta = f[(T_0 - T/T_0)^2]$ existe entre les variables caractéristiques de cet état (*fig.*) [([4]), ([5]), ([6])].



L'intérêt d'écrire la courbe caractéristique sous cette forme apparaît lorsqu'on veut atteindre l'écart de température entre le liquide et l'adsorbant en vue d'une application pratique à des problèmes de réfrigération (ou de chauffage). En effet, dans un système initialement à température constante, une zéolite convenablement activée est mise au contact d'un gaz en équilibre avec sa phase liquide. L'adsorption du gaz par la zéolite se produit entraînant l'évaporation du liquide. L'adsorption étant exothermique et l'évaporation endothermique, la température de la zéolite croît tandis que celle du liquide décroît. Deux conditions sont alors imposées à ce système :

— par un artifice approprié, la température de la zéolite est maintenue constante de telle sorte que l'adsorption soit isotherme (évacuation de la chaleur fournie par circulation de fluide : production d'eau chaude);

— la chaleur consommée au cours de l'évaporation est empruntée à une portion bien définie de l'espace entourant le liquide, l'ensemble liquide-zone environnante étant suffisamment bien calorifugé pour qu'il puisse être considéré comme isolé thermiquement. Cette zone constitue une réserve de froid utilisable en réfrigération. Dans ces conditions, définissant un système théorique dans lequel l'évacuation de la chaleur produite au niveau de la zéolite et l'isolation de la réserve de froid sont supposées parfaites, au cours de l'adsorption, la température de l'interface gaz-zéolite demeure constante tandis que celle de l'interface gaz-liquide décroît et se stabilise. Les températures étant fixes, le système atteint un état stationnaire dans lequel la relation $\log \theta = f[(T_0 - T/T_0)^2]$ est vérifiée.

Le tracé expérimental de cette forme de la courbe caractéristique, pour les adsorbats et des zéolites de natures différentes, permet de choisir le meilleur couple adsorbat-adsorbant capable de produire du froid utilisable à une température souhaitée (congélation : $T_0 \simeq 243$ K; réfrigération : $T_0 \simeq 278$ K, etc.). Dans ce cas la variation de l'écart $T_0 - T$ est étudiée à T donnée. Pour l'utilisation pratique de la réserve de froid à des fins de réfrigération un cycle intermittent adsorption-désorption est nécessaire. (Un raisonnement analogue à celui développé tout au long de cette Note dans le cas de l'adsorption peut être facilement fait dans le cas de la désorption, la zéolite étant chauffée par apport d'énergie extérieure et la zone environnant le liquide condensé constituant une réserve de chaleur). La relation d'équilibre $\log \theta = f[(T_0 - T/T)^2]$ est alors aussi utilisée pour choisir le meilleur couple adsorbat-zéolite susceptible d'être activé à une température imposée (utilisation de l'énergie solaire). Dans ce cas la variation de l'écart $T_0 - T$ est étudiée à T_0 donnée.

Les paramètres caractéristiques de l'adsorbat et de la zéolite, K et L/β, intervenant dans la pente de la droite $\log \theta = f[(T_0 - T/T_0)^2]$ la position des « caractéristiques » les unes par rapport aux autres conduit à établir un classement des différents couples adsorbat-zéolite. Il apparaît ainsi que l'écart de température $T_0 - T$ est d'autant plus élevé que la valeur absolue de la pente de la droite est petite (K et L/β petits). Les exemples donnés dans la figure montrent que, pour un couple de valeurs (θ, T) données, la production de froid à la température la plus basse possible conduit, dans le cas où l'adsorbant est la zéolite 13X, à préférer l'adsorption du méthanol à celle de l'eau, et dans celui où l'adsorbat est l'eau, à préférer l'adsorption par la zéolite 4A à celle par la zéolite 13X. Par contre l'activation de la zéolite, à un couple de valeurs (θ, T_0) données nécessite une température plus basse, dans ces deux cas, pour la désorption du système eau-zéolite 13X.

Pour l'utilisation pratique à des fins de réfrigération ou de chauffage, le cycle adsorption-désorption doit être étudié à T_0 fixe et pour des couples de valeurs (T_0, T) données, le bilan thermique étant indispensable. C'est dans cette optique que des abaques, construits à partir de la relation ici établie, sont en cours d'élaboration.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) M. Polanyi, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 16, 1914, p. 1012; *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 18, 1916, p. 55.
(2) M. M. Dubinin, *J. Colloïd Interf. Sc.*, 23, 1967, p. 487.
(3) M. H. Simonot, *Thèse Doctorat es Sciences*, Dijon, 1970.
(4) A. Cointot, J. Cruchaudet et M. H. Simonot-Grange, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1220.
(5) A. Cointot, J. Cruchaudet et M. H. Simonot-Grange, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 497.
(6) J. J. Guilleminot et M. H. Simonot-Grange (à paraître).

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,
L.A. n° 23, *C.N.R.S.*, *Faculté des Sciences, Mirande*, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur quelques conséquences thermodynamiques et cinétiques du polymorphisme des produits d'électroréduction de* $NiPS_3$. Note (*) de **Alain Le Mehaute,** transmise par M. Georges Champetier.

On étudie le processus d'électroréduction des composés lamellaires de type MPS_3. Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des différentes phases polymorphes de $Li_x NiPS_3$ sont analysées au moyen du modèle proposé.

An ideal model for topoelectrochemical reduction of MPS_3 *lamelar compounds is given. Thermodynamic and Kinetic behavior of* Li_x $NiPS_3$ *polymorphic phases is analysed by means of it.*

Après une large étude structurale sur la famille des composés de type MS_2 et, plus récemment, MPS_3 (M = métal de transition) [(1), (2), (3)] les modèles cristallographiques des composés bidimensionnels sont maintenant bien connus. Ils consistent toujours en un empilement compact de soufre dans lequel deux couches anioniques enserrent une couche cationique en formant un feuillet. Dans le feuillet les liaisons sont fortes et de nature ionocovalentes. Entre feuillets ne s'exercent que des liaisons faibles assimilables à des interactions de van der Waals.

Dans un grand nombre de cas, la réduction chimique [(4), (5)] ou électrochimique en présence de porteurs alcalins en milieu non aqueux correspond à un processus topoélectrochimique [(6), (7)], la neutralité électrique du matériau au cours de la réduction étant assurée en phase homogène par l'intercalation de l'ion alcalin entre les feuillets.

Nous nous proposons d'établir à partir d'un modèle chimique idéal la variation du potentiel du réseau hôte en fonction du taux d'insertion autrement dit de la stœchiométrie de la solution solide Li_xNiPS_3 ; pour cela nous allons écrire la réaction sous la forme monomoléculaire globale

$$Li + [\;\;] \rightarrow [Li] \leftrightarrows [Li^+] + e^-,$$

où [ ] représente les sites accepteurs du réseau hôte.

Il vient pour les différentes phases (numérotées comme suit) :

(1) lithium, (2) électrolyte :
$$(Li)_1 \rightleftarrows (Li^+)_2 + (e^-)_1,$$
soit en terme de potentiel électrochimique (ou chimique)
$$\mu\,(Li)_1 = \bar{\mu}\,(Li^+)_2 + \bar{\mu}\,(e^-)_1,$$

(2) électrolyte, (3) MPS_3, (4) collecteur :
$$(Li^+)_2 + ([\;\;])_3 + (e^-)_4 \rightleftarrows (Li^+)_3 + (e^-)_3,$$
soit
$$\bar{\mu}\,(Li^+)_2 + \mu\,([\;\;])_3 + \bar{\mu}\,(e^-)_4 = \mu\,(Li^+)_3 + \mu\,(e^-)_3,$$

où $\mu\,([\;\;])_3$ et $\mu\,(Li^+)_3$ représentent respectivement les potentiels chimiques des sites accepteurs vides et remplis en phase solide.

Le potentiel électrique est donné par

$$\bar{\mu}\,(e^-)_1 - \bar{\mu}\,(e^-)_4 = \mu\,(Li) + \mu\,([\;\;])_3 - \mu\,(Li^+)_3 - \mu\,(e^-)_3.$$

Si l'activité des espèces en présence est réduite à leur concentration il est possible d'écrire les relations : $\mu\,(Li^+)_3 = \mu^0\,(Li^+)_3 + RT \log\,(Li^+)_3$ et $\mu\,([\;\;])_3 = \mu^0\,([\;\;])_3 + RT \log\,([\;\;])_3$

ainsi que $(Li^+)_3+([\ \ ])_3=(Li^+)_{max}$, où $(Li^+)_{max}$ est la concentration maximale accessible en phase homogène (domaine de non stœchiométrie) soit, en posant $(Li^+)/(Li^+)_{max}=X/X_{max}$:

$$(1)\quad E=K-\frac{RT}{F}\log\frac{X}{X_{max}-X}-\frac{\mu\,(e^-)_3}{F},$$

ou

$$K=\frac{\mu^0\,(Li^+)_3-\mu^0\,([\ \ ])_3}{F}.$$

La formule (1) représente la forme théorique de la relation $E=f\,(X)$ lorsque le potentiel chimique suit idéalement la loi de Nernst et que les activités sont réductibles aux concentrations ([8]). Dans le cas des sulfures lamellaires, le nombre de niveaux électroniques accessibles étant très supérieur au nombre d'électrons nécessaires pour opérer la réduction en phase homogène, il en résulte que $\mu\,(e^-)_3$ est voisin d'une constante; E prend alors la forme simplifiée

$$(2)\quad E=E_0-RT/F\log\frac{X}{X_{max}-X}.$$

Dans le cadre des conditions limitatives fixées ci-dessus, E_0 dépend explicitement du potentiel chimique standard du site cristallographique avant insertion; il est donc raisonnable d'attendre un rôle prépondérant du volume du site et de la symétrie du réseau sur la valeur de E_0. E_0 dépend aussi explicitement du potentiel chimique du site intercalé; l'interaction ion/réseau devient donc théoriquement accessible.

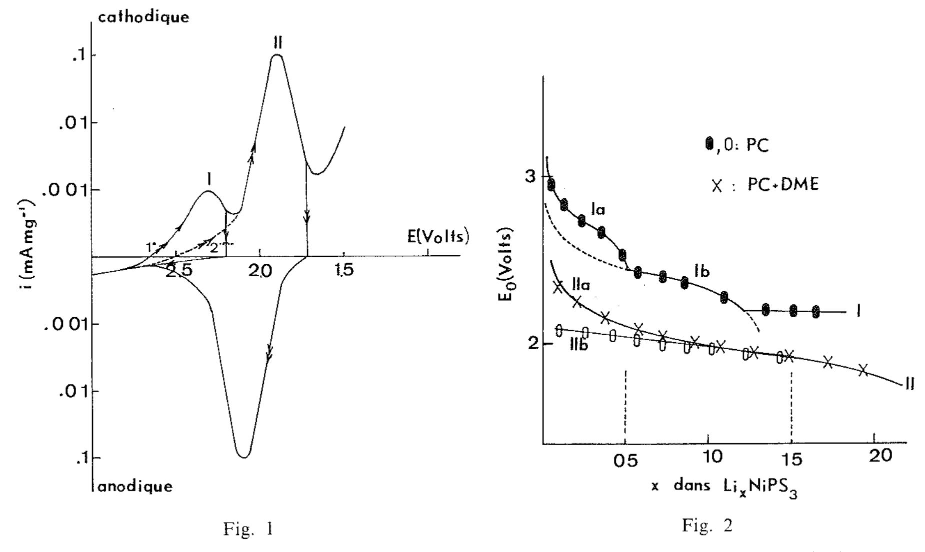


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Analyse voltampérométrique d'une électrode monogranulaire de Li_xNiPS_3 (X=0, 1).

Fig. 2. — Analyse thermodynamique d'électrodes monogranulaires de $NiPS_3$ déchargées dans PC et dans PC + DME.

Sur la base du modèle ci-dessus, nous nous proposons d'expliciter le mode de réduction/intercalation de $NiPS_3$.

L'analyse voltampérométrique d'une électrode mince monogranulaire permet de distinguer empiriquement 2 domaines d'électroactivité (*fig.* 1) : un domaine noté I caractérisé par un pic cathodique voisin de 2, 3 V par rapport à une électrode de référence Li/Li^+ et un domaine II caractérisé par un pic voisin de 1,9 V. A chacun des deux domaines cités correspond une énergie libre de réaction révélée par l'analyse de la tension d'équilibre du générateur Li/Li_xNiPS_3, ce qui suggère l'existence de phases réduites monophasées distinctes notées $(Li_xNiPS_3)_{\text{I ou II}}$ (*fig.* 2). Nous qualifierons de polymorphes les différentes phases mises en évidence.

Les phases $(Li_xNiPS_3)_I$ sont caractérisées par l'existence de 2 domaines monophasés successifs (dans l'échelle des X), marqués par un changement de la symétrie du réseau pour $X=0,5$ (*fig.* 2). Cette transition permet de distinguer un domaine I*a* pour $0 < X < 0,5$ ($E^0_{Ia} \sim 2,75$ V) d'un domaine I*b* pour $0,5 < X < 1,5$ ($E^0_{Ib} \sim 2,40$ V), le potentiel variant dans chacun des domaines, conformément à l'équation (2).

En outre, l'analyse chronopotentiométrique de la réponse d'une électrode monocristalline sous échelon galvanostatique permet d'affecter les coefficients de diffusion suivants pour l'ion lithium dans le réseau hôte :

$$D_{Ia} \sim 2.10^{-14}\ cm^2.s^{-1}; \qquad D_{Ib} \sim 4.10^{-14}\ cm^2.s^{-1},$$

à 25°C ([9]).

Les phases $(Li_xNiPS_3)_{II}$ sont essentiellement caractérisées par une étroite dépendance entre la valeur de l'énergie libre de réduction/intercalation et la nature du solvant non aqueux utilisé ([9]). Une telle observation suggère une intercalation conjointe de l'ion et de la sphère de solvatation dans le réseau. Il en résulte, suivant les cas (*fig.* 2) : soit une bonne adéquation expérimentale à la relation (2) (réduction dans le mélange PC+DME : carbonate de propylène+diméthoxyéthane), soit un écart notable à l'idéalité (réduction dans le PC : carbonate de propylène). Les caractéristiques de transport ionique en phase solide sont en conséquence affectées

$$D_{II} \sim 4.10^{-10}\ cm^2.s^{-1},$$

pour Li_xNiPS_3 réduit dans le carbonate de propylène.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

([1]) J. Rouxel, *Anal. Chim.*, 1, 1976, p. 199.
([2]) W. Klingen, *Thesis*, Universität Hobenbein, 1969.
([3]) R. Brec, D. Schleich, G. Ouvard, A. Louisy et J. Rouxel, *Inorg. Chim.* (à paraître).
([4]) M. B. Armand dans *Fast Ion Transport in Solids* W. van Gool, éd., 1973, p. 665.
([5]) J. Rouxel, M. Danot et J. Bichon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 39.
([6]) R. Brec, A. Le Mehaute, G. Ouvard et J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 1191.
([7]) A. Thomson et M. S. Whitthingham, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 741.
([8]) M. Armand, *Thèse*, Université de Grenoble, 1978.
([9]) A. Le Mehaute et coll., *Elect. Chim. Acta* (à paraître).

Laboratoires de Marcoussis, Centre de Recherches de la C.G.E., Division Électrochimie, route de Nozay, 91460 Marcoussis.

ÉLECTROCHIMIE. — *Effet de la nature du métal et de sa dispersion sur son activité pour les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène.* Note (*) de **Jacques Barbier** et **Maria-Emma Gonzalez** (1), transmise par M. Adolphe Pacault.

Différents métaux supportés sur graphite ont été éprouvés par leurs activités pour des réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Pour l'oxydation de l'hydrogène les activités spécifiques varient dans l'ordre suivant :

Rh > Pd > Pt > Ir ≫ Re ≃ Sn ≃ Fe ≃ Ni ≃ Au.

L'ordre est différent pour la réduction de l'oxygène :

Pd ≃ Pt > Ir ≃ Rh > Re ≃ Ag > Ru > Ni > Au.

Une étude de l'influence de la dispersion du métal sur son activité intrinsèque a été réalisée sur Pt et Ir. La réaction de réduction de l'oxygène serait une réaction « sensible à la structure » du catalyseur mais les « exigences » sont différentes sur Pt et sur Ir.

The activities of some metals supported on graphite have been determined in electrochemical oxidation of hydrogen and reduction of oxygen. The activities in the oxidation of hydrogen varie according to the following series:

Rh > Pd > Pt > Ir ≫ Re ≃ Sn ≃ Fe ≃ Ni ≃ Au.

The sequence is different for the reduction of oxygen:

Pd ≃ Pt > Ir ≃ Rh > Re ≃ Ag > Ru > Ni > Au.

The influence of metal dispersion on its specific activity has been studied on Pt *and* Ir. *The reduction of oxygen seems to be a "structure sensitive" reaction although the "demanding" parameters are not the same on the two metals.*

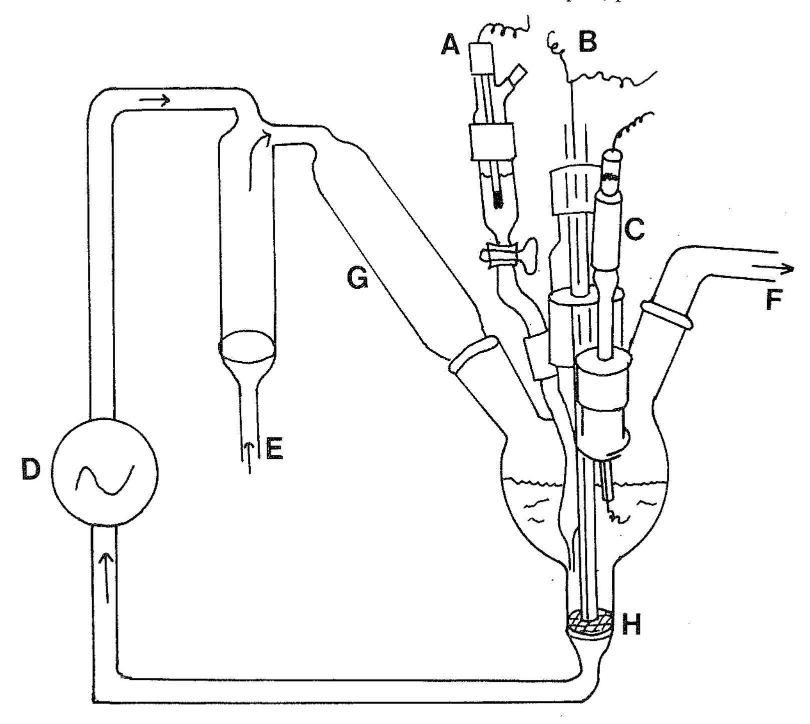
Le souci d'améliorer l'utilisation de nos ressources naturelles en énergie donne un nouvel intérêt aux études relatives aux piles à combustibles. La pile la plus simple qui puisse être envisagée est celle faisant intervenir d'une part la réaction de réduction de l'oxygène provenant de l'air et d'autre part, la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Or il est bien connu que les électrodes à oxygène présentent une surtension importante (2). Les origines de cette surtension sont liées à la nature de l'électrode employée, ce qui révèle un gros problème de catalyse.

Dans ce travail nous avons entrepris une étude systématique de l'activité de différents métaux des groupes V_B, VI_B, VII_B, VIII et I_B de la classification périodique en les caractérisant par leurs activités pour les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène.

Ces différents métaux ont été dispersés sur un graphite de haute pureté commercialisé par la Société « Carbone Lorraine » sous le nom de « charbon E.G. ». Ce graphite présente une aire très faible, non mesurable par la méthode B.E.T. classique. De plus il présente une activité nulle pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène et une activité très faible pour la réaction de réduction de l'oxygène. Ce charbon a été activé par imprégnation de solutions aqueuses des sels métalliques à étudier. A cette fin un échantillon de graphite de granulométrie comprise entre 0,250 et 0,315 mm a été recouvert d'eau distillée. Après addition d'une quantité voulue d'un sel du métal à étudier, l'eau est évaporée lentement dans un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'une poudre bien sèche. Dans le cas du platine et de l'iridium les sels employés ont été les acides chloroplatinique et chloroiridique. Les catalyseurs au palladium, rhodium, ruthénium, or et étain ont été activés à partir des différents chlorures. Les catalyseurs à l'argent, au nickel, au chrome et au fer ont été préparés par imprégnation du

charbon par les nitrates correspondant. Enfin les catalyseurs au rhénium ont été fabriqués à partir de l'acide perrhénique et les catalyseurs au vanadium avec une solution de vanadate d'ammonium. Tous ces catalyseurs ont été réduits à 500°C sous débit d'hydrogène suivant la méthode habituelle ([3]).

Dans le cas du platine et de l'iridium une étude de l'influence de la dispersion du métal a pu être réalisée puisque, dans ces deux cas, les aires métalliques, peuvent être déterminées



Montage à recyclage permettant la détermination des propriétés électrocatalytiques des électrodes dispersées. A, électrode de référence avec capillaire de Luggins; B, électrode de travail; C, contre électrode; D, pompe péristaltique; E, entrée d'air ou d'hydrogène; F, sortie vers l'extérieur; G, colonne de type Vigreux; H, verre fritté.

par la méthode gravimétrique de titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène [([4]), ([5]), ([6])]. La teneur en métal a été la variable qui a permis de préparer différents échantillons de catalyseurs au platine et à l'iridium de dispersions comprises entre 1 et 70 %.

Tous les catalyseurs ont été caractérisés par leur propriétés électrocatalytiques pour les réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène. Ces propriétés ont été déterminées à partir des courbes intensité-potentiel obtenues en régime stationnaire avec un montage galvanostatique. La cellule utilisée est schématisée sur la figure 1. Le catalyseur en poudre est maintenu sur l'électrode collectrice B par circulation de l'électrolyte au travers d'un verre fritté H. L'électrolyte après avoir traversé ce lit de catalyseur passe dans la pompe péristaltique D, puis arrive dans un saturateur E où il se charge soit en oxygène, soit en hydrogène. Le retour de l'électrolyte dans la cellule se fait au travers d'une colonne Vigreux G de façon à augmenter la surface de contact électrolyte-gaz. L'électrode de travail B est donc constituée comme nous venons de la voir par le catalyseur pulvérulent; une électrode col-

lectrice en nickel permet de mesurer le potentiel de cette phase active. La contre électrode est matérialisée par un fil de platine. L'électrode de référence est à hydroxyde mercurique dont l'électrolyte est la potasse 5 N. Un capillaire de Haber-Luggins (7) débouchant au voisinage immédiat du catalyseur permet de déterminer son potentiel. Les activités des métaux pour les réactions électrochimiques étudiées ont été identifiées aux intensités ramenées à l'unité de masse pour des valeurs de E stationnaires choisies arbitrairement égales à :

– 200 mV/Hg-HgO (KOH 5 N) pour la réduction de l'oxygène;

– 700 mV/Hg-HgO (KOH 5 N) pour l'oxydation de l'hydrogène. Ces valeurs ont été corrigées de l'activité propre du charbon pur.

En ce qui concerne la réaction de réduction de l'oxygène certains métaux n'ont aucune propriété catalytique : c'est le cas du chrome, du vanadium, du fer, de l'étain. Pour les autres métaux étudiés, l'activité spécifique varie dans l'ordre suivant :

$$Pd \simeq Pt > Ir \simeq Rh > Re \simeq Ag > Ru > Ni > Au.$$

Ce classement est à comparer à celui de Hoare (8) réalisé à pH = 12 sur électrode massive. D'après cet auteur les densités de courant varieraient dans le sens

$$Ru > Re \simeq Ag \simeq Ni > Pt \simeq Pd > Rh > Ir > Au.$$

Le ruthénium serait cent fois plus actif que le platine; le nickel et l'argent seraient eux-mêmes parmi les métaux les plus actifs.

La réaction d'oxydation de l'hydrogène conduit, elle, au classement suivant :

$$Rh > Pd > Pt > Ir \gg Re \simeq Sn \simeq Fe \simeq Ni \simeq Au.$$

Il faut souligner à nouveau la très faible activité du nickel. Ces inversions dans les activités par rapport à celles citées dans la littérature (9) peuvent vraisemblablement s'expliquer en rappelant les différences expérimentales : ainsi dans notre cas l'étude a été réalisée sur des métaux dispersés dont le degré de réductibilité n'est peut être pas comparable à celui de métaux massifs.

Dans le cas du platine et de l'iridium différents échantillons de catalyseur de teneur variable en métal ont été préparés et caractérisés par leurs aires métalliques accessibles calculées en admettant qu'un atome de platine, ou d'iridium occupe une surface de 8,9 Å² (10). Il a donc été possible de définir dans ces deux cas une évolution de la densité de courant en fonction de la taille des particules métalliques. Le tableau regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

TABLEAU

Métal	Métal (%)	d (Å) (*)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ i (mA/m²)	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ i (mA/m²)
Platine	3,9	321	370	96
	2,4	155	260	70
	1,7	95	270	62
	0,8	82	300	72
	0,1	13	330	19
Iridium	5	166	185	18
	2	113	180	48
	1	87	220	64

(*) Diamètre moyen des particules métalliques.

En ce qui concerne la réaction d'oxydation de l'hydrogène, il faut constater que, sur platine, comme sur iridium, l'activité intrinsèque est, aux erreurs d'expérience près, indépendante de la dispersion du métal sur laquelle l'erreur relative peut atteindre 25 %. La réaction d'oxydation de l'hydrogène serait donc une réaction « insensible à la structure » ([10]) du catalyseur et pourrait se produire sur toute la surface métallique accessible.

Par contre, sur platine la réaction de réduction de l'oxygène, elle, se produit préférentiellement sur les gros cristallites de métal puisque les densités de courant peuvent varier d'un facteur cinq quand la taille moyenne des particules passe de 13 à 321 Å. Sur iridium ce sont les petits cristallites qui présenteraient une activité intrinsèque plus importante. La réaction de réduction de l'oxygène serait donc « sensible à la structure ».

Cette sensibilité à la structure s'explique habituellement ([10]) en admettant que les réactions se produisent préférentiellement sur des sites particuliers. De nombreux travaux [([11]), ([12])] ont cherché à identifier ces sites particuliers à des atomes ou des groupements d'atomes situés sur les arêtes, les sommets ou les faces des cristallites dont les proportions en surface varient avec la taille des particules. Or le platine et l'iridium qui possèdent des propriétés cristallographiques très voisines présentent des activités intrinsèques qui évoluent différemment lorsque la taille des particules augmente. Il faut donc admettre que la nature des surfaces actives pour une même réaction peut être différente d'un métal à l'autre. Dans ces conditions, il est difficile de concevoir une explication des réactions « sensibles à la structure » faisant intervenir le seul arrangement géométrique des atomes de métal constituant un centre actif. Les propriétés particulières de certains centres actifs pourraient être dues à des propriétés, par exemple électroniques, propres à chaque type d'atome en surface (atomes sur les sommets, les arêtes, les différentes faces) et d'un métal à l'autre les mêmes propriétés pourraient se retrouver sur des atomes à nombre de coordination différent, donc sur des fractions de surface de natures géométriques différentes.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) Boursier du CONICIT (Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Tecnologicas) du Vénézuela.

(2) D. SEPA, A. DAMJANOVIC et J. O. BOCKRIS, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 746.
(3) J. BARBIER, A. MORALES et R. MAUREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, I, 1978, p. 31.
(4) Y. BARBAUX, B. ROGER, J. P. BEAUFILS et J. E. GERMAIN, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1035.
(5) H. L. GRUBER, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 48.
(6) J. E. BENSON et M. BOUDART, *J. Cat.*, 5, 1965, p. 111.
(7) J. BESSON et J. GUITTON, *Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique*, Masson, Paris, 1972.
(8) T. L. HOARE et E. W. BROOMAN, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 545.
(9) G. K. BORESKOV, M. G. SLINKO et V. S. CHESALOVA, *Zh. fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 1436.
(10) M. BOUDART, A. W. ALDAG, L. D. PTAK et J. E. BENSON, *J. Catal.*, 11, 1968, p. 35.
(11) R. VANHARDEVELD et F. HARTOG, *Surf. Sc.*, 15, 1969, p. 189.
(12) O. M. POLTORAK et V. S. BORONIN, *Russ. J. Phys. Chem.*, 40, 1966, p. 1436.

Groupe de Recherches sur la Catalyse en Chimie organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers.

ÉLECTROCHIMIE. – *Impédance d'une électrode monocristalline de* GaP *en milieu alcalin.* Note (*) de **Jean-Lou Sculfort, Anne-Marie Baticle** et **Jacques Gautron,** transmise par M. Paul Caro.

Les mesures d'impédance en milieu neutre et alcalin, pour un large domaine de fréquences ont été réalisées avec des électrodes de GaP (type *n* et *p*). Elles ont permis de préciser la nature de l'effet de fréquence observé et de déterminer le nombre de porteurs majoritaires des cristaux. Cet effet est attribué à un phénomène de relaxation dans la couche de charge d'espace du semi-conducteur.

Impedance measurements were made in the dark on GaP n and p single crystals in neutral and alkaline medium. The observed frequency dependance of impedance elements can be attributed to relaxation phenomena in the space-charge layer of the semi-conductor electrode. The number of majority carriers is evaluated.

Le phosphure de Gallium est un semi-conducteur très étudié en électrochimie. On peut le préparer facilement et le doper de façon à obtenir des types de conduction *n* ou *p*. Il possède une bande interdite suffisamment large (2,25 eV à 300°K), ce qui en fait un semi-conducteur privilégié pour éprouver les mécanismes concernant les échanges électroniques au cours de transferts de charges à l'interface électrode-solution.

De nombreuses mesures d'impédances ont été réalisées sur GaP depuis une dizaine d'années par Pleskov ([1]), Memming ([2]) à une fréquence, puis par Dehmlov ([3]) et tout récemment par Gomes ([4]) dans un large domaine de fréquences. Aucun de ces auteurs n'a obtenu de résultats cohérents en milieu alcalin en fonction de la fréquence. Depuis 1975, nous avons entrepris une étude systématique de l'impédance des électrodes semi-conductrices de GaP dans différents milieux (KOH 1 M; KCl 0,5 M; $NaClO_4$ 1 M; H_2SO_4 0,1 M). Toutes ces mesures concordent et recoupent les travaux de Gomes obtenus pour les pH faibles. Nous ne parlerons ici que des résultats obtenus en milieu alcalin.

Le dispositif expérimental utilisé a été décrit en détail dans des articles précédents [([5]), ([6])]. Rappelons que les fréquences utilisées sont comprises entre 83 Hz et 100 kHz et que l'on mesure la composante en phase et en quadrature de phase de la réponse de l'électrode à une perturbation alternative de faible amplitude superposée à une polarisation très lentement variable avec le temps et cyclique.

Les matériaux sont des monocristaux de GaP dopé au tellure (type *n*) et au zinc (type *p*) ([7]). Les mesures d'effet Hall ont donné les valeurs des nombres de porteurs majoritaires au sein de ces cristaux ($n = 4.10^{17}/\text{cm}^3$ et $p = 1.10^{17}/\text{cm}^3$). Ces cristaux sont orientés, découpés sous forme de parallélépipèdes rectangles de surface utile de 7 mm² environ, puis la surface est préparée par un polissage mécanique sur feutres doux à l'aide de pâte diamant de grains allant jusqu'à (1/2) μ. Après avoir été lavés sous ultrasons, ils sont décapés chimiquement, juste avant d'être mis au contact de l'électrolyte, dans une solution de méthanol bromé à 2/100. Le semi-conducteur est alors placé dans la cellule d'électrolyse à l'aide d'un dispositif d'électrode tournante. Une contre électrode d'or pur de 7 cm² de section est utilisée. L'ohmicité des contacts pris sur la face arrière des électrodes a été vérifiée en polarisation continue et en présence d'une perturbation alternative de fréquence variable. L'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur le courant de dissolution anodique des cristaux de type *p* et sur le courant de réduction pour les cristaux de type *n* est négligeable. Si l'on se place dans un domaine de polarisation dans lequel l'électrode puisse être considérée comme idéalement polarisable ($i < 1\ \mu\text{A/cm}^2$), on peut considérer que le schéma électrique équi-

valent à l'interface électrode-solution est celui de Brattain ([8]) représenté à la figure 1. Après avoir réalisé une correction très précise de la résistance R_e (somme des résistances des régions non perturbées de l'électrolyte et du semi-conducteur), on considère que les éléments mesurés C_p et R_p sont égaux respectivement à la capacité de charge d'espace du semi-conducteur C_{CE} et à la fuite de cette capacité R_{CE}. Les valeurs des capacités et des résistances sont ramenées à une surface d'électrode de 1 cm².

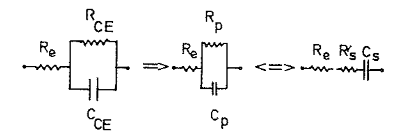


Fig. 1. — Schéma électrique équivalent à l'interface électrode-solution.

Les capacités mesurées croissent quand la fréquence diminue : en milieu de pH élevé ($\Delta C_p/C_p = 20/100$ entre 100 kHz et 410 Hz en KOH 1 M alors qu'il n'est que de 10/100 en milieu neutre et acide). Les capacités série C_s calculées restent très proches de leurs homologues parallèles dans un large domaine de fréquences. Les courbes $1/C_p^2 = f(V)$ sont linéaires à toute fréquence; extrapolées à zéro, elles coupent l'axe des potentiels en un même point situé à — 1,9 V/ENH en milieu KOH 1 M (*fig.* 2). Cette valeur est celle que Memming ([2]) a obtenue comme potentiel de bande plate à 500 kHz. La relation de Schottky est vérifiée :

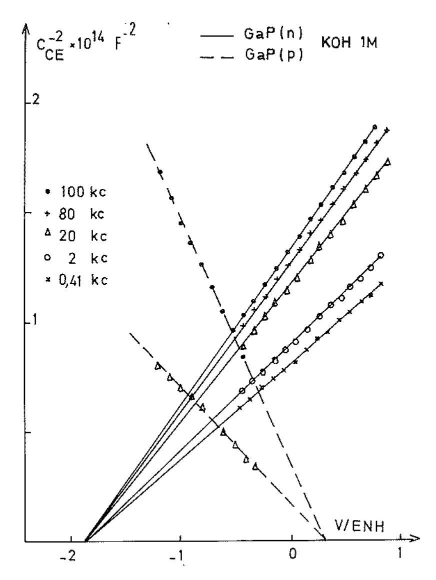


Fig. 2. — Courbe de Schottky $C_{CE}^{-2} = f(V)$; GaP (type *n* et *p*) KOH 1 M.

nous nous trouvons donc en présence d'une couche d'appauvrissement pour les deux types de conduction. Pour GaP de type *p* on obtient l'extrapolation des courbes précédentes au potentiel + 0,3 V/ENH. La différence entre ces deux valeurs est légèrement inférieure à la largeur de la bande interdite ce qui confirme le fait que la quasi-totalité de la chute de potentiel se produit dans la couche de charge d'espace du solide. A partir des potentiels

de bandes plates obtenus et des données de la physique du solide, la position des niveaux d'énergie est calculée. Les diagrammes de bande d'énergie ont été reportés à la figure 3. Des mesures sous éclairement ont confirmé ces résultats ($E_g = 2{,}3$ eV). L'inverse de la capa-

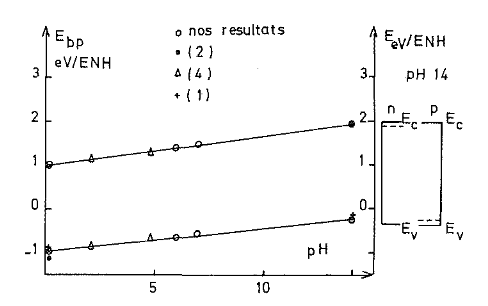


Fig. 3. — (*a*) potentiels de bandes plates de GaP (types *n* et *p*) en milieu alcalin; (*b*) diagramme de bandes d'énergie de GaP. Milieu KOH 1 M.

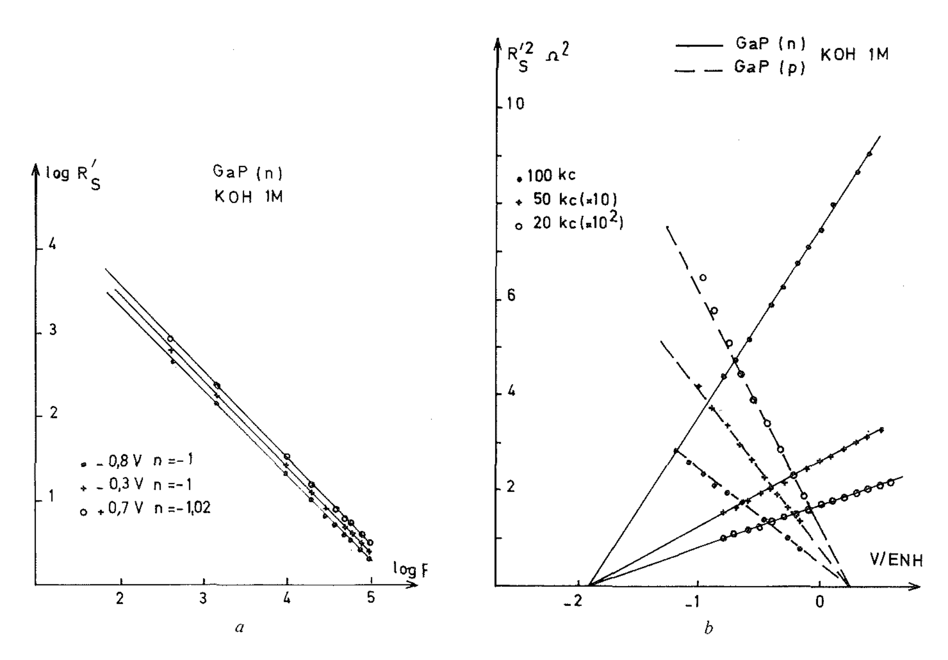


Fig. 4. — (*a*) Courbe log $R'_s = f(\log F)$ à différents potentiels pour une fréquence donnée; (*b*) Courbes $R'^2_s = f(V)$ à différentes fréquences.

cité série C_s équivalente à C_p varie linéairement avec le log de la fréquence. Après correction de R_e, la résistance série R'_s équivalente à R_p a été calculée. Nous avons tracé la courbe log $R'_s = n \log F$; la figure 4 *a* montre que $n \simeq -1$ pour tous les potentiels. Tout ceci montre que les éléments de l'impédance sont liés par des relations en fonction de la fréquence ([9]).

La figure 4 *b* représente les variations linéaires de $R_s'^2$ en fonction du potentiel si l'on extrapole ces courbes à zéro on retrouve le potentiel de bande plate du semi-conducteur. Enfin dans le domaine des hautes fréquences, on peut observer une variation linéaire de R_p^{-1} en fonction de ω.

Ces résultats ont été également obtenus en milieux neutre et acide. On a représenté les résultats sur la figure 3.

Bien que les électrodes ne soient pas identiques à celles utilisées par Gomes et qu'elles ne soient pas préparées de la même manière, nous retrouvons en milieu acide des valeurs analogues et un comportement très voisin. Il est donc naturel de penser que la variation en fonction de la fréquence a son origine dans la couche de charge d'espace du semi-conducteur. Nous avons donc extrapolé à fréquence infinie les valeurs de capacité C_p^*, comme l'ont suggéré Gomes et coll. ([4]). Utilisant la relation de Schottky et les valeurs de la constante diélectrique statique du matériau, nous avons calculé le nombre de porteurs majoritaires à partir de la pente de la courbe $1/C_p^2 = f(V)$ (valeurs de la capacité extrapolée). Les résultats sont : milieu KOH 1 M, $n = 3{,}6 . 10^{17}/\text{cm}^3$, $p = 1{,}5 . 10^{17}/\text{cm}^3$. Des valeurs identiques sont trouvées dans les autres milieux.

Il est donc possible d'obtenir à toute fréquence l'impédance d'une électrode de GaP (*n* ou *p*) en milieu alcalin. Son comportement est très proche de celui obtenu en milieu acide. Les mesures confirment les résultats de la physique du solide et permettent de connaître plus précisément le solide.

(*) Séance du 10 juillet 1978.

([1]) Yu. Pleskov, V. V. Eletski et Ya. Ya. Kulyavik, *Elektrokhimiya*, 3, 1967, p. 763.

([2]) R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 796.

([3]) R. Dehmlov, P. Janick et R. Landsberg, *J. Electrochem. Soc.*, 65, 1975, p. 115.

([4]) M. J. Madou, F. Cardon et W. P. Gomes, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1977, p. 1623.

([5]) J. L. Sculfort et A. M. Baticle, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978 (à paraître).

([6]) P. Lemasson, A. M. Baticle et P. Vennereau, *Surface Science*, 53, 1976, p. 177.

([7]) Ces matériaux ont été prêtés par le Laboratoire de Physique des Solides du C.N.R.S. à Bellevue.

([8]) W. H. Brattain et P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 574.

([9]) R. L. Van Meirhaegue, E. C. Dutoit, F. Cardon et W. P. Gomes, *Electrochimica Acta*, 20, 1975, p. 995.

J.-L. S. et A.-M. B. : *Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon-Bellevue;*

J. G. : *Laboratoire de Physique des Matériaux solides, Parc de Grandmont, 37000 Tours.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la localisation des ions fluorure dans les carbonate-apatites de type* B. Note (*) de **Mireille Vignoles** et **Gilbert Bonel,** transmise par M. Georges Champetier.

On a préparé une série de fluorapatites carbonatées de type B de compositions variables. Le sens de l'évolution de ces compositions permet d'établir qu'il est possible de substituer des ions PO_4^{3-} de la fluorapatite par des groupements où un ion carbonate est associé à un ion fluorure.

We have synthesized several samples of B *type phosphocalcium carbonated apatites containing different amounts of carbonate ions. We show that we can account for the evolution of the compositions of these apatites by substituting* PO_4^{3-} *of the fluorapatite by groups* $(CO_3^{2-} + F^-)$.

On sait que Labarthe (1) a préparé des apatites carbonatées de type B, où les ions carbonate se substituent aux ions phosphate et dont la composition est en accord avec la formule :

$$Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_xOH_{2-x+2u}, \quad 0 \leqq x \leqq 2, \quad 0 \leqq u \leqq \frac{x}{2}.$$

Ce phosphate complexe est obtenu en coprécipitant du carbonate et du phosphate de calcium à partir de solutions de carbonate d'ammonium, du phosphate d'ammonium et d'acétate de calcium portées à l'ébullition.

TABLEAU I

Échantillon	Masse volumique calculée	Masse volumique expérimentale
1	$3{,}07_5$	$3{,}05_6$
3	$3{,}06_9$	$3{,}06_2$
4	$3{,}07_0$	$3{,}07_5$
6	$3{,}09_6$	$3{,}09_1$
8	$3{,}15_4$	$3{,}16_3$

Nous avons repris ces expériences en présence de fluorure d'ammonium en nous plaçant dans des conditions telles que le solide se forme dans un milieu qui contient un excès d'ions fluorure. Ceci nous a amenés à effectuer le mélange en versant la solution d'acétate de calcium dans la solution de phosphate, de carbonate et de fluorure d'ammonium de composition variable.

TABLEAU II

Échantillon		1	2	3	4	5	6	7	8
Nombre d'ions par maille d'apatite	$n_{Ca^{2+}}$	$9{,}7_0$	$9{,}7_2$	$9{,}6_6$	$9{,}7_2$	$9{,}7_1$	$9{,}7_5$	$9{,}7_0$	$9{,}8_5$
	$n_{PO_4^{3-}}$	$3{,}9_7$	$4{,}0_1$	$4{,}1_7$	$4{,}2_0$	$4{,}2_9$	$4{,}5_3$	$4{,}7_6$	$5{,}0_9$
	$n_{CO_3^{2-}}$	$2{,}0_3$	$1{,}9_7$	$1{,}8_3$	$1{,}8_0$	$1{,}7_1$	$1{,}4_7$	$1{,}2_4$	$0{,}9_0$
	n_{F^-}	$3{,}4_3$	$3{,}4_6$	$3{,}2_4$	$3{,}3_0$	$3{,}1_3$	$3{,}0_4$	$2{,}6_1$	$2{,}6_6$

L'analyse thermogravimétrique des échantillons montre qu'ils se décomposent en deux étapes principales (*fig.* 1) : la première étape, au cours de laquelle l'apatite perd de l'eau intervient entre la température ordinaire et 480°C; la deuxième étape correspond à la décarbo-

natation de l'apatite et intervient entre 500 et 1 000°C. Les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent entre ces deux pertes de poids un palier très net. L'existence de ce palier nous a permis de réaliser l'étude d'échantillons chauffés à 480°C exempts d'eau et non décarbonatés.

Il s'agit d'apatites pures bien cristallisées dont le paramètre cristallographique *a* diminue progressivement lorsque la teneur en ion carbonate, déterminée à la fois par dosage chimique

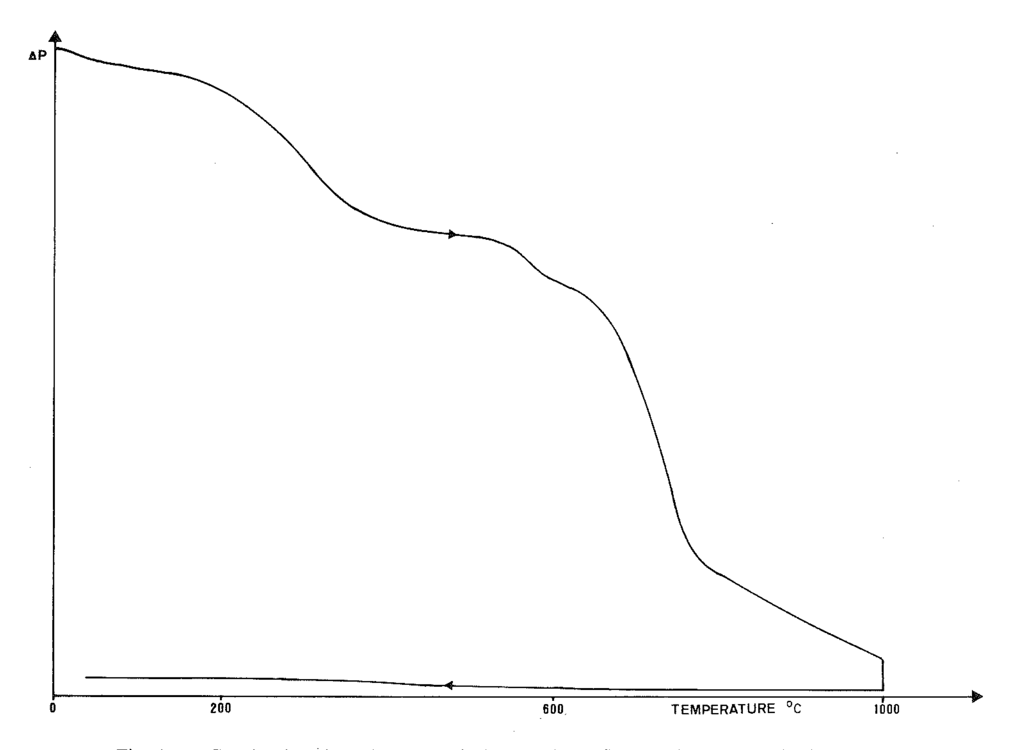


Fig. 1. – Courbe d'analyse thermogravimétrique d'une fluorapatite carbonatée de type B.

et par thermogravimétrie, augmente (*fig.* 2). Le sens de l'évolution de ces paramètres ainsi que la présence dans les spectres d'absorption infrarouge de bandes à 862, 1 435 et 1 450 cm^{-1} montrent qu'il s'agit d'apatites carbonatées de type B. Cette observation est vérifée par la détermination de la masse volumique de quelques échantillons. Cette masse correspond en effet à leur masse volumique calculée à partir des résultats des dosages en considérant que les sites XO_4 du réseau apatitique sont occupés par les ions phosphate et les ions carbonate présents dans ces échantillons (tableau I).

En considérant que le nombre total d'ions PO_4^{3-} ou CO_3^{2-} par maille est toujours égal à 6, nous avons calculé, pour chaque apatite, à partir des dosages, le nombre d'ions calcium, phosphate, carbonate, fluorure présents dans une maille (tableau II). On observe que ces apatites contiennent plus de deux ions fluorure par maille, alors que les sites des tunnels, le long des axes sénaires hélicoïdaux du réseau cristallin hexagonal sur lesquels ils se trouvent habituellement, en reçoivent deux au maximum [(2), (3), (4)]. Il existe donc dans le réseau cristallin des sites autres que ceux des tunnels susceptibles de fixer des ions fluorure.

Cet excès en ions fluorure augmente en même temps que le nombre d'ions carbonate substitués aux ions phosphate (*fig.* 3). On en déduit un mécanisme de substitution suivant lequel un ion PO_4^{3-} peut être remplacé par un ion F^- associé à un ion CO_3^{2-}. Dans ces conditions ces apatites devraient présenter la formule générale

$Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3F)_xF_2$.

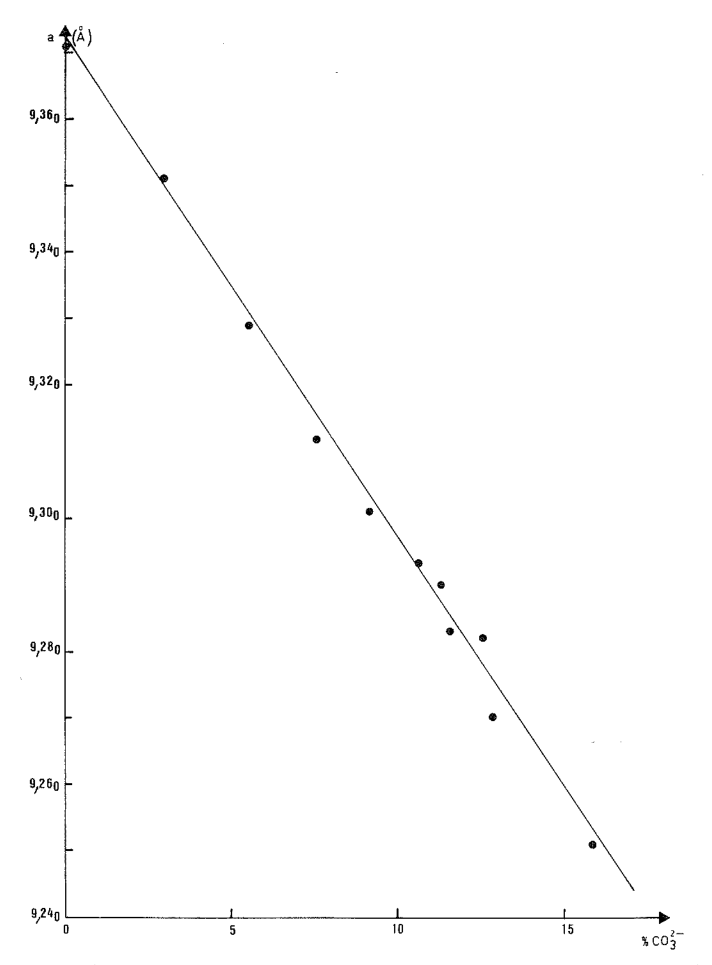


Fig. 2. — Variation du paramètre cristallographique *a* de la fluorapatite carbonatée de type B en fonction de sa teneur en ions carbonate.

Cependant elles ne contiennent pas dix ions calcium par maille (tableau II). De plus, il n'existe pas une stricte corrélation entre le nombre d'ions fluorure en excès et le nombre d'ions carbonate présents par maille d'apatite.

On peut interpréter ceci en considérant que certains ions PO_4^{3-} sont substitués suivant le mécanisme proposé par Labarthe ([1]) : la neutralité électrique du réseau est obtenue en

créant pour chaque substitution une lacune dans un site calcium et dans un site des tunnels. Il en résulte que le nombre d'ions carbonate fixés suivant ce mécanisme peut être calculé à partir du déficit en ions calcium. En conséquence, la formule générale de ces apatites s'écrit :

$Ca_{10-y}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_y(CO_3F)_{x-y}F_{2-y}$.

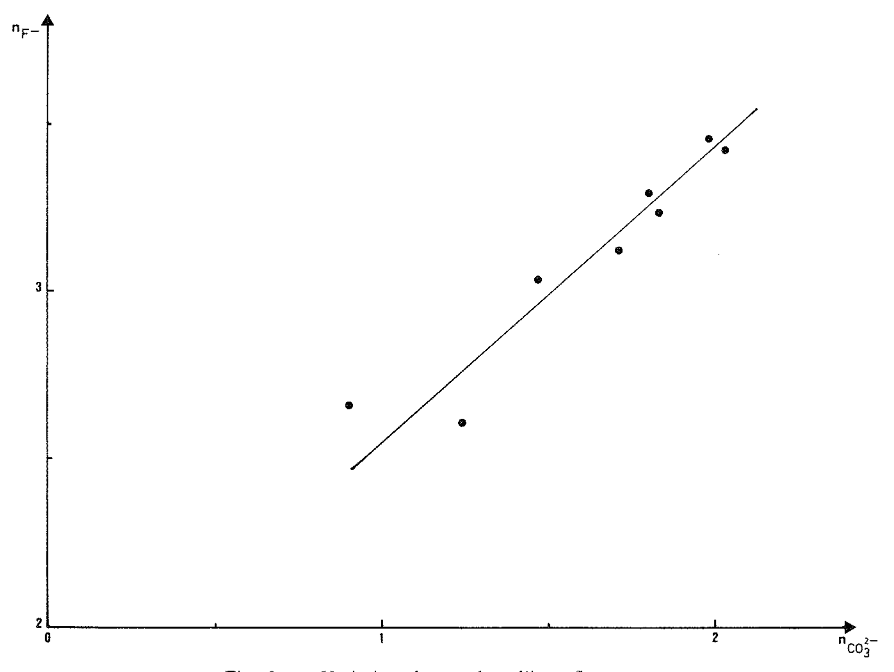


Fig. 3. — Variation du nombre d'ions fluorure en fonction du nombre d'ions carbonate par maille de fluorapatite carbonatée de type B.

En conclusion, ces résultats établissent que, conformément à l'hypothèse formulée par Lehr et McClellan (5), il est possible de substituer des ions PO_4^{3-} de la fluorapatite par des groupements où un ion carbonate est associé à un ion fluorure. En outre si l'on pose $y=x-u$, on retrouve la formule proposée par Labarthe (1). Le paramètre u qu'il a dû introduire pourrait résulter du fait que les apatites carbonatées de type B hydroxylées fixent des groupements (CO_3^{2-}, OH^-) dans les sites XO_4.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) J. C. LABARTHE, G. BONEL et G. MONTEL, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 289-301.
(2) St. NARAY-SZABO, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 387.
(3) M. MEHMEL, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 323.
(4) C. A. BEEVERS et D. B. MCINTYRE, *Miner. Mag.*, 27, 1944-1946, p. 254.
(5) J. R. LEHR, G. H. MCCLELLAN, J. P. SMITH et A. W. FRAZIER, *Coll. Internat. sur les phosphates minéraux solides*, Toulouse, 16-20 mai 1967, 2, p. 29-44.

Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 263,
Laboratoire de Cristallochimie, Réactivité et Protection des Matériaux,
Université Paul-Sabatier, 38, *rue des Trente-Six-Ponts*, 31400, *Toulouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des constantes de formation des tétracarbonato-lanthanidates* (III). Note (*) de **Jacques Dumonceau, Serge Bigot, Michel Treuil, Jacques Faucherre** et **Francine Fromage,** présentée par M. Gaston Charlot.

Une méthode d'extraction par solvant à l'état de chélates des ions lanthanidiques M^{3+} a permis de déterminer les constantes de formation des tétracarbonates complexes des lanthanides $M(CO_3)_4^{5-}$ à une force ionique de 2,5 :

La : log $\beta_4 = 13{,}24 \pm 0{,}11$ à Lu : log $\beta_4 = 15{,}83 \pm 0{,}13$.

A method for the solvent extraction of lanthanidic ions M^{+3} *by chelation allows the determination of the formation constants of the tetracarbonate complexes of lanthanides,* $M(CO_3)_4^{5-}$, *at an ionic strength of* 2.5:

La : log $\beta_4 = 13.24 \pm 0.11$ *to* Lu : log $\beta_4 = 15.83 \pm 0.13$.

La solubilité des sels de terres rares dans des solutions de carbonate alcalin a été exploitée depuis longtemps à des fins métallurgiques, géochimiques et analytiques [(1) à (5)]. Nous avons montré antérieurement par différentes méthodes physicochimiques [(6) à (9)] qu'il n'existait en solution, en présence d'un excès de carbonate, qu'une seule espèce, l'ion $M(CO_3)_4^{5-}$ (M^{3+} représentant les ions lanthanidiques). Jusqu'à présent, aucune méthode satisfaisante n'a été proposée pour déterminer les constantes de formation de ces composés (6) dont la connaissance serait primordiale pour interpréter quantitativement un certain nombre de phénomènes géochimiques.

L'extraction par solvant à l'état de chélates avec détermination de la concentration analytique des lanthanides dans les différentes phases par activation neutronique nous a paru la méthode la mieux adaptée à cette étude. En effet, les conditions opératoires particulières, imposées par la nature et les propriétés des composés mis en jeu, rendent inopérantes les méthodes électrochimiques et spectrométriques utilisées habituellement pour déterminer les constantes de formation des complexes en solution.

La méthode d'extraction classique utilisée par Sekine et coll. (10) qui consiste à étudier comparativement le partage du complexe d'une part et de l'ion simple M^{3+} d'autre part entre une phase aqueuse et une phase organique est inapplicable en milieu basique en raison de la formation de radiocolloïdes inextractibles (11).

Nous avons utilisé une méthode dérivée de celle qui fut utilisée par Hynes et coll. (12) dans le cas de complexes d'uranium, en comparant le partage de l'ion complexe $M(CO_3)_4^{5-}$ non plus à celui de l'ion simple, mais à celui d'un autre complexe de lanthanides de stabilité connue.

Le principe de la méthode et le détail du mode opératoire et des calculs seront exposés ultérieurement.

Le complexe connu utilisé est celui de l'EDTA, MY^-, dont les constantes de formation ont été recalculées à la force ionique $\mu = 2,5$ à partir de mesures potentiométriques selon la méthode préconisée par Schwarzenbach et coll. (13).

Les phases aqueuses (C) et (E) et la phase organique (O) ont la composition suivante (25 ml) :

(C) : $[M^{3+}] = 0{,}96.10^{-3}$ M (sous forme de nitrate); $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 0{,}50$ M obtenue par neutralisation du carbonate de guanidine par l'acide nitrique; pH = 10,30; $\mu = 2,5$ imposée par la concentration en carbonate élevée nécessaire pour éviter la précipitation des di- et tricarbonates complexes très peu solubles.

(E) : $[M^{3+}] = 0{,}96.10^{-3}$ M; |EDTA| = $2{,}00.10^{-3}$ M; pH = 10,50 obtenu par neutralisation de l'EDTA par l'ammoniaque; $\mu = 2,5$ obtenue par addition de nitrate d'ammonium.

Les sels de guanidine et d'ammonium ont été utilisés afin de ne pas perturber l'analyse des lanthanides par activation neutronique en présence d'alcalins.

(O) : benzoylacétone : $0,05 < [BZA] < 0,16$ M; $[TBP]=0,6$ M dont le rôle est de renforcer le pouvoir chélatant de BZA par synergie; solvant : hexane.

Les phases aqueuse et organique sont mises en présence, agitées pendant 24 h à 20°C, puis séparées et analysées.

On démontre que :

$$\beta_4 = \frac{D_{E/O}\,\beta_1^{EDTA}\,[Y^{4-}]\,10^{3\Delta PH}}{D_{C/O}\,[CO_3^{2-}]^4};$$

— $D_{C/O}$ et $D_{E/O}$ représentent les coefficients de distribution C_{MO}/C_{MC} et C_{MO}/C_{ME} où C_M symbolise la concentration analytique en lanthanide dans la phase considérée déterminée par activation neutronique.

— β_4 et β_1^{EDTA} sont les constantes de formation des complexes formés selon les réactions (1) et (2) :

(1) $$M^{3+} + 4\,CO_3^{2-} \rightleftarrows M(CO_3)_4^{5-}, \qquad \beta_4 = \frac{[M(CO_3)_4^{5-}]}{[M^{3+}]\,[CO_3^{2-}]^4},$$

(2) $$M^{3+} + Y^{4-} \rightleftarrows MY^-, \qquad \beta_1^{EDTA} = \frac{[MY^-]}{[M^{3+}]\,[Y^{4-}]};$$

— ΔpH est la différence de pH entre les phases aqueuses (C) et (E).

Les valeurs des différentes constantes calculées sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

M	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
log β_1^{EDTA} ($\mu = 2,5$)	15,60 ±0,08	16,55 ±0,04	16,76 ±0,06	17,13 ±0,06	17,22 ±0,07	17,26 ±0,05
log β_4 ($\mu = 2,5$)	13,24 ±0,11	13,78 ±0,06	14,03 ±0,08	14,20 ±0,01	14,33 ±0,09	14,31 ±0,10

M	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
log β_1^{EDTA} ($\mu = 2,5$)	17,92 ±0,09	18,31 ±0,11	18,57 ±0,03	18,87 ±0,07	19,24 ±0,05	19,36 ±0,07	19,60 ±0,06
log β_4 ($\mu = 2,5$)	15,03 ±0,12	15,32 ±0,16	15,55 ±0,11	15,69 ±0,08	15,71 ±0,09	15,84 ±0,09	15,83 ±0,13

Ces résultats seront discutés, exploités à des fins géochimiques et utilisés à la détermination des constantes de formation des carbonates complexes mixtes dans un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) R. J. MEYER et M. SPETER, *Z. Anorg. Chem.*, 67, 1910, p. 409.
(2) V. V. SHCHERBINA, *Geochemistry*, 8, 1959, p. 882.
(3) J. CHERVET et R. COULOMB, *Utilisation pacifique de l'énergie atomique*, 2, 1958, p. 75.
(4) L. HACKSPILL, *Chimie Minérale*, 1958, p. 1288.
(5) T. TAKETATSU, *Talanta*, 10, 1963, p. 1077.

(6) J. FAUCHERRE, F. FROMAGE et R. GOBRON, *Revue de Chimie minérale*, 3, 1966, p. 953.
(7) F. FROMAGE et A. MORGANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2611.
(8) F. FROMAGE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2052.
(9) F. FROMAGE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 30.
(10) T. SEKINE, M. SAKAIRI et Y. HASEGAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 2141.
(11) R. GUILLAUMONT et B. DESIRE, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 8, n° 3, 1971, p. 183.
(12) S. O. CINNEIDE, J. P. SCANLAN et J. HYNES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1975, p. 1013.
(13) E. J. WHEELWRIGHT, F. H. SPEDDING et G. SCHWARZENBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4196.

Laboratoire de Chimie de Coordination, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, B. P. n° 347, 51062 *Reims Cedex*;

Laboratoire de Chimie minérale, Université Paris-VII, 2, place Jussieu, 75221 *Paris Cedex* 05;

Groupe des Sciences de la Terre, Laboratoire Pierre-Süe, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette*
et *Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe, Université Paris-VI*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE. — *Réduction électrochimique des complexes* $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2VL$ ($L=CNC_6H_{11}$ *et* CO). Note (*) de **Claude Moïse, Nabil El Murr, Marcel Riveccié** et **Jean Tirouflet,** Correspondant de l'Académie.

Les anions $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2VL]^-$ (L = CO ou CNC_6H_{11}) peuvent être engendrés électrochimiquement par réduction des entités neutres correspondantes. Le processus de réduction apparaît réversible mais les solutions obtenues sont trop instables pour permettre leur utilisation à des fins synthétiques. On étudie parallèlement la réduction de $CpV(CO)_4$ pour identifier les produits de décomposition de l'anion carbonylé en présence d'oxyde de carbone.

The anions $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2VL]^-$ (L = CO *or* CNC_6H_{11}) *can be obtained by electrochemical reduction of the corresponding neutral complexes. The reduction process is reversible but the solutions are too unstable to be used for synthesis purposes. The reduction of* $CpV(CO)_4$ *is also studied to identify the decomposition products of the carbonyl anion under* CO *atmosphere.*

La synthèse de complexes organométalliques chiraux présentant une chiralité centrée sur l'atome de vanadium et analogues à ceux qui ont été décrits récemment pour le titane ([1]) présente des difficultés spécifiques. Le paramagnétisme des complexes du vanadium (IV) du type CpCp'VAB interdirait en effet toute approche analytique par résonance magnétique nucléaire qui apparaît indispensable pour caractériser les formes diastéréoisomères et permettre le dédoublement éventuel d'un composé racémique. Les complexes dérivés du vanadium (III) ne présentent plus cette difficulté. En particulier, un dérivé du type CpCp'VLR aurait l'avantage d'autoriser une étude en RMN tout en conservant une géométrie quasi tétraédrique, support d'une chiralité.

L'accès à de tels complexes peut être envisagé directement par action d'un anion métallate $(CpCp'VL)^-$ sur un électrophile RX. Mais si de nombreux anions de formule générale $[\eta^5\text{-}CpM(CO)_n]^{m-}$, à 18 électrons, ont été utilisés largement pour atteindre des composés organométalliques, les anions isolectroniques présentant deux cycles cyclopentadiéniques sont inconnus. La possibilité d'existence de telles espèces se limite, en fait, aux premières colonnes des éléments de transition [$Cp_2V(CO)^-$ et $Cp_2Ti(CO)^{2-}$]. Des essais récents ([2]) de transformation de l'espèce neutre Cp_2VCO en anions par action du sodium dans le THF sous atmosphère de CO ont conduit uniquement à $CpV(CO)_4$. Nous avons tenté d'accéder aux anions Cp_2VL^- par réduction électrochimique des espèces neutres correspondantes (L = CO et $L=CNC_6H_{11}$).

Préparation des complexes $(C_5H_5)_2VL$. — Le dérivé carbonylé (L = CO) a été préparé ([3]) par action du monoxyde de carbone sur le vanadocène (ν_{CO}(THF) : 1 870 cm^{-1}). Le complexe $(C_5H_5)_2CNC_6H_{11}$ est obtenu par action du vanadocène sur CNC_6H_{11} et recristallisé dans l'heptane (ν_{CN} heptane : 1 814 cm^{-1}). On note un abaissement considérable des fréquences caractéristiques des deux coordinats CO et CNC_6H_{11} après complexation. Cet abaissement traduit le caractère fortement π basique du vanadium dans ces complexes.

Comportement électrochimique des complexes $(C_5H_5)_2VL$. — L'étude polarographique d'une solution dans le tétrahydrofuranne du complexe isonitrile en présence de $Bu_4N^+PF_6^-$ comme électrolyte support montre une vague monoélectronique d'oxydation ($E_{1/2}=-0{,}57$ V) et une vague monoélectronique de réduction ($E_{1/2}=-2{,}17$ V). En voltammétrie cyclique, les deux processus sont réversibles à grande vitesse de balayage (50 $V.s^{-1}$). Par contre, pour des vitesses lentes (de l'ordre de 0,05 $V.s^{-1}$), seul le processus de réduction conserve sa réversibilité. Si on électrolyse une solution de $[Cp_2VCNC_6H_{11}]$ à

$-2,2$ V, on observe un dépôt de vanadium et la formation d'anion cyclopentadiényle. Cette décomposition montre l'instabilité de l'anion métallate formé au stade électrochimique de la réaction.

Le dérivé carbonylé présente des caractéristiques polarographiques analogues : les vagues d'oxydation et de réduction apparaissent respectivement à $E_{1/2} = -0,3$ V et $E_{1/2} = -2,32$ V. Les deux processus sont réversibles à grande vitesse mais la réversibilité de l'oxydation disparait pour une vitesse de 0,05 $V.s^{-1}$. Une voltammétrie sur couche mince montre, pour la réduction, la persistance du caractère de réversibilité à vitesse très faible (0,001 $V.s^{-1}$). Toutefois, une tentative d'électrolyse ne permet d'isoler que les produits de décomposition de l'anion recherché. On observe, en effet, un dépôt de vanadium et la formation d'ion cyclopentadiényle facilement mis en évidence par addition de $CoBr_2$ dans le milieu réactionnel et caractérisation du Cp_2Co^+ formé. Il est de plus important de noter que l'électrolyse nécessite deux faradays par mole de complexe mis en jeu.

La première étape électrochimique de réduction de l'ensemble du processus ECE doit donc être suivie d'étapes de décompositions. Deux schémas (*a*) et (*b*) sont *a priori* envisageables :

$$[Cp_2VCO]^- \rightarrow Cp^- + [CpVCO] \begin{cases} \xrightarrow{e} [CpVCO]^- \rightarrow Cp^- + V + CO & (a), \\ \rightarrow CO + CpV \xrightarrow{e} Cp^- + V & (b). \end{cases}$$

Ils postulent au départ la formation d'un intermédiaire coordinativement insaturé (CpVCO). Pour tenter de « piéger » cette espèce hautement réactive sous forme de $CpV(CO)_4$, nous avons conduit l'électrolyse sous atmosphère de CO. L'électrolyse nécessite alors trois Faradays et le spectre infrarouge de la solution obtenue montre quatre bandes situées respectivement à 1 891, 1 811, 1 782 et 1 740 cm^{-1}. Ces résultats nous ont conduits à réexaminer le comportement électrochimique de $CpV(CO)_4$ lui-même dont l'étude polarographique avait été faite antérieurement par Dessy ([4]).

L'électrolyse de $CpV(CO)_4$ consomme 1,42 Faraday et la solution obtenue montre en infrarouge les quatre bandes observées au départ de Cp_2VCO : les produits réactionnels sont donc identiques dans les deux cas.

Si on conduit l'électrolyse en présence d'eau, elle nécessite deux Faradays et on décèle dans le spectre infrarouge les bandes situées à 1 890 et 1 782 cm^{-1}. Ces deux bandes d'absorption apparaissent caractéristiques de l'anion $[CpV(CO)_3H]^-$ ([5]). De plus, l'addition d'eau à une solution dans le THF du sel $[CpV(CO)_3Na_2]$ (préparée par voie chimique au départ de $CpV(CO)_4$ et de Na/Hg) fait disparaître les bandes situées à 1 811 et 1 738 cm^{-1}. Ces bandes sont donc caractéristiques du dianion $[CpV(CO)_3]^{2-}$ qui doit être formé selon le processus

$$[CpV(CO)_4]^{\dot{-}} \xrightarrow{-CO} [CpV(CO)_3]^{\dot{-}} \xrightarrow{e} [CpV(CO)_3]^{2-}.$$

Il apparaît, en conclusion, que les anions $(C_5H_5)_2VL^-$ sont effectivement formés lors de l'électrolyse des composés neutres correspondants. Mais l'instabilité de ces anions n'autorise pas leur utilisation pour atteindre les complexes $(C_5H_5)_2VLR$ dans les conditions habituelles. Pour le dérivé carbonylé, cette instabilité persiste même si on opère sous atmosphère d'oxyde de carbone et l'une des entités formées réagit sur le gaz pour donner $CpV(CO)_4$.

(*) Séance du 2 octobre 1978.

(1) J. C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *Nouv. J. Chim.*, 1, 1977, p. 211.
(2) G. Fachinetti, S. Del Noro et C. Floriani, *J. Chem. Soc.*, D, 1976, p. 1046.
(3) F. Calderazzo, G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 3695.
(4) R. E. Dessy, R. B. King et M. Waldrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3112.
(5) R. J. Kinney, W. D. Jones et R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 637.

Laboratoire de Polarographie organique, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel, 6, *boulevard Gabriel,* 21100 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la réactivité du diméthyl-2.3 benzo (b) sélénophène.* Note (*) de **Paul Cagniant, Gilbert Kirsch** et **Léon Christiaens,** transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la condensation du diméthyl-2.3 benzo (*b*) sélénophène, suivant Friedel-Crafts, avec quelques chlorures d'acides aliphatiques et avec le chlorure de méthoxy carbonyl-3 propionyle. Ces condensations sont quasi univoques et se font en position 6 de l'homocycle, à température ne dépassant pas 20°; une certaine proportion de l'isomère-5 peut se former dans d'autres conditions opératoires ([1]). La cyclisation du chlorure d'acide γ-(diméthyl-2.3 benzo (*b*) séléniényl)-butyrique a été effectuée ($SnCl_4$, CS_2 à 0°) avec un rendement de 90 %, affectant de façon quasi univoque la position 7; dans ce cas également l'unicité d'attaque du site donné dépend essentiellement des conditions opératoires ([1]). La réactivité du benzo (*b*) sélénophène dans ce domaine se révèle donc différente de celle du benzo (*b*) furanne.

By Friedel-Crafts condensation the following ketones 6-substituted of 2,3-dimethyl benzo (b) selenophen are described: 6-acetyl, 6-propionyl, 6-butyryl and 6-(methoxy carbonyl-3 propionyl)-2,3-dimethyl benzo (b) selenophens. The chloride of γ-(2,3-dimethyl-6 benzo (b) selenienyl) butyric acid surprisingly cyclised to 7-position.

Les recherches sur le profil réactionnel global du benzo (*b*) furanne sont bien connues ([2]); au contraire, à notre connaissance, dans le domaine du benzo (*b*) sélénophène, à part l'étude de la réactivité des positions 2 et 3, rien n'a encore été entrepris pour la partie homocyclique de ce composé.

A cet effet nous avons abordé l'étude systématique de la substitution électrophile du diméthyl-2.3 benzo (*b*) sélénophène (I), par la condensation, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts ($AlCl_3$, CS_2) des chlorures d'acétyle, de propionyle, de butyryle et de méthoxy carbonyl-3 propionyle. Avec les trois premiers les cétones-6 attendues sont obtenues de façon quasi univoque (99,9 %) avec un rendement de 85-90 % : acétyl-6 (II) propionyl-6 (IV) et butyryl-6 diméthyl-2.3 benzo (*b*) sélénophène (VI). La cétone (VIII) diméthyl-2.3 (méthoxy carbonyl-3 propionyl)-6 benzo (*b*) sélénophène est obtenue avec un rendement de 70 % contenant une faible proportion de l'isomère-5 ou 7 substitué ([1]).

La réduction de ces composés carbonylés (par Wolff-Kishner-Minlon) conduit respectivement à l'éthyl-6 (III), au *n*-propyl-6 (V), au *n*-butyl-6 diméthyl-2.3 benzo (*b*) sélénophène (VII) ainsi qu'à l'acide γ-(diméthyl-2.3 benzo (*b*) séléniényl-6)-butyrique (IX). La désélénisation de (III) au moyen du nickel de Raney conduit à l'éthyl-1 sec butyl-4 benzène (pur à 100 %).

La cyclisation du chlorure de l'acide (IX) purifié ($SnCl_4$-CS_2) conduit avec 90 % de rendement de façon univoque et inattendue à la cétone (X) diméthyl-2.3 oxo-9 tétrahydro-6.7.8.9 naphto (1.2-*b*) sélénophène, dont la réduction ($LiAlH_4$, $AlCl_3$) donne le dérivé tétrahydro-6.7.8.9 correspondant (XI).

La déshydrogénation de ce composé (S à 230° ou Se à 320°) provoque la désagrégation totale de la molécule. La réduction de (X) au moyen de $NaBH_4$ donne l'hydroxy composé (XII) facilement déshydraté en dihydro-6.7 diméthyl-2.3 naphto (1.2-*b*) sélénophène (XIII). Ce composé chauffé 15 mn (C_6H_6 reflux) avec la quantité correspondante de DDQ est déshydrogéné en diméthyl-2.3 naphto (1.2-*b*) sélénophène (XIV), dont la synthèse n'a pu être réalisée par cyclodéshydratation (APP), même ménagée, de la cétone (XVIII). En partant de l'acide (XVII) (obtenu à partir du sélénonaphtol (XV) *via* l'ester (XVI), converti en chlorure au moyen du dichloro formiate de butyle, puis cyclisation de celui-ci par la méthode des grandes dilutions ($AlCl_3$, CS_2) en dihydro-2.3 méthyl-2 oxo-3 naphto (1.2-*b*)

sélénophène (XIX) (rendement 40 %) on obtient une voie de synthèse de (XIV) confirmant la structure de celui-ci (par action de CH_3MgBr et déshydratation subséquente du carbinol obtenu, (XIX) conduit à (XIV) avec 60 % de rendement). La structure des différents composés préparés a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographies ultraviolette, infrarouge et de RMN.

(I) R=H
(II) R=$COCH_3$
(III) R=C_2H_5
(IV) R=$COCH_2CH_3$
(V) R=$(CH_2)_2CH_3$
(VI) R=$CO(CH_2)_2CH_3$
(VII) R=$(CH_2)_3CH_3$
(VIII) R=$CO(CH_2)_2COOCH_3$
(IX) R=$(CH_2)_3COOH$

(X) R_1-R_2=O
(XI) R_1=R_2=H
(XII) R_1=H, R_2=OH

(XIII) —D.D.Q, C_6H_6→ (XIV)

(XIX) —1°) CH_3MgBr, 2°) $-H_2O$→ (XIV)

Se-R_3 —CYCLISATION→ (XIX)

(XV) R_3=H
(XVI) R_3=$CH(CH_3)$-$COOC_2H_5$
(XVII) R_3=$CH(CH_3)$-COOH
(XVIII) R_3=$CH(CH_3)$-$COCH_3$

Description des composés nouveaux obtenus ([3]) : (I) ([4]) $C_{10}H_{10}Se$, $É_{16}$ 146°, $n_D^{20°}$ 1,690; P. $C_{16}H_{13}O_7SeN_3$, orangé (a-a) F 107°; TNF $C_{23}H_{15}O_7SeN_3$, rouge (a-a) F 139°. (II) $C_{12}H_{12}OSe$, $É_{16}$ 182°, incolore (a. aq) F 54°; oxime $C_{12}H_{13}OSeN$, incolore (b-ep), F 179°; DNPh $C_{18}H_{16}O_4SeN_3$, rouge (a-b) F_{inst} 302. (III) $C_{12}H_{14}Se$, $É_{16}$ 155°, incolore, $d_4^{20°}$ 1,285, $n_D^{20°}$ 1,618; P. $C_{18}H_{17}O_7SeN_3$, orangé (a-a) F 100,5°; TNF $C_{25}H_{19}O_7SeN_3$, ocre (a-a) F_{inst} 119°. (IV) $C_{13}H_{14}OSe$, $É_{16}$ 189°, incolore (a. aq) F 74°; oxime $C_{13}H_{15}OSeN$, incolore (b-ep) F 200°; DNPh $C_{19}H_{18}O_4SeN_4$, rouge (a, b) F_{inst} 264°. (V) $C_{13}H_{16}Se$, $É_{16}$ 164, incolore, $d_4^{20°}$ 1,285, $n_D^{20°}$ 1,605. (VI) $C_{14}H_{16}OSe$, $É_{13}$ 198°, incolore (a. aq) F 70,5°; oxime $C_{14}H_{17}OSeN$, incolore (b-ep) F 136,5°; DNPh $C_{20}H_{20}O_4SeN_4$, rouge (a, b) F_{inst} 228°. (VII) $C_{14}H_{18}Se$, E_{17} 172,5; incolore, $d_4^{20°}$ 1,259, $n_D^{20°}$ 1,5967. (VIII) $C_{15}H_{16}O_3Se$, $É_{2,2}$ 220°, incolore (b-ep) F 108°; DNPh $C_{21}H_{20}O_6N_4Se$, rouge (a, b) F_{inst} 230°; acide correspondant $C_{14}H_{14}O_3Se$, incolore (b-ep) F 162,5°. (IX) $C_{14}H_{16}O_2Se$, $É_{2,3}$ 228°, incolore (b-ep) F 98,5°; amide correspondant $C_{14}H_{17}OSeN$ incolore (b-ep) F 174,5°.

(X) $C_{14}H_{14}OSe$, $É_{2,2}$ 230° (obtenue avec 90 % de rendement), incolore (a. aq) F 143°; oxime $C_{14}H_{15}OSe$, incolore (b-ep) F 179°.

(XI) $C_{14}H_{16}Se$, $É_2$ 175°, incolore (MeOH) F 77°; P. $C_{20}H_{19}O_7SeN_3$ rouge (a. a) F 135°; TNF $C_{27}H_{21}O_7SeN_4$, grenat (a-a) F_{inst} 134°. (XII) $C_{14}H_{16}OSe$, incolore (b-ep) F 129°, phényluréthanne $C_{21}H_{21}O_2SeN$, incolore (b-ep) F 202°. (XIII) $C_{14}H_{14}Se$, $É_{2,7}$ 180°, incolore (MeOH) F 89°; P. $C_{20}H_{17}O_7SeN_3$, rouge (a-a) F 140°.

(XIV) $C_{14}H_{12}Se$, $É_{4,2}$ 205°, jaune (MeOH) F 97°; P. $C_{20}H_{15}O_7SeN_3$, brun clair (a-a) F 139°; TNF $C_{27}H_{17}O_7SeN_3$, grenat (a-a) F 193°.

(XV) Bien connu, $É_{1,6}$ 119°. (XVI) $C_{15}H_{16}O_2Se$, $É_{16}$ 206°, incolore $n_D^{20°}$ 1,612 6; acide (XVII) $C_{13}H_{13}OSeN$, $É_2$ 230°, incolore (b-ep) F 90°, amide correspondant $C_{13}H_{13}OSeN$, incolore (b-ep) F 151°. (XVIII) $C_{14}H_{14}OSe$, $É_{15}$ 207°, jaune pâle $n_D^{20°}$ 1,639 8. (XIX) $C_{13}H_{10}OSe$, $É_{4,5}$ 212°, jaune (ep) F 82°.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

([1]) P. CAGNIANT, G. KIRSCH et L. CHRISTIAENS, recherches en cours.

([2]) (*a*) E. BISAGNI, R. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 925; (*b*) E. BISAGNI, J. P. MARQUET, A. CHEUTIN, R. ROYER et M. L. DESVOYE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1466; (*c*) R. ROYER, E. BISAGNI, M. HUBERT HABARD, L. RENÉ et J. P. MARQUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1794.

([3]) Abréviations : a, alcool; a-a, alcool absolu; a. aq., alcool aqueux; b, benzène; ep, éther de pétrole; DDQ, dichloro-dicyano-benzoquinone; DNPh, dinitro-2.4 phényl hydrazone; P., picrate; TNF, complexe avec la trinitro-2.4.7 trinitrofluorénone.

([4]) L. CHRISTIAENS, R. DUFOUR et M. RENSON, *Bull. Soc. chim. Belges*, 79, 1970, p. 143.

P. C. et G. K. : *Université de Metz, U.E.R. de Sciences exactes et naturelles, Chimie organique, Ile du Saulcy*, 57000 *Metz;*

L. C. : *Institut de Chimie organique au Sart Tilman, Université de Liège*, 4000 *Liège, Belgique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de polychlorocyclopropanes fonctionnels et de quelques dérivés : cyclopropènes, méthylènecyclopropane et spiropentane perchlorés.* Note (*) de **Claude Raulet,** présentée par M. Marc Julia.

La déshydrohalogénation de polychlorocyclopropanes fonctionnels nous a permis d'obtenir, les perchlorocyclopropènes **11** et **12**, le perchlorométhylènecyclopropane **10** et son dérivé le perchlorospiropentane **13**. L'acétal **12** subit en milieu hydroacétonique une ouverture de cycle, pour laquelle nous proposons un mécanisme.

The dehydrohalogenation of functional polychlorocyclopropanes provides, with good yields, novel compounds: perchlorocyclopropene ethyl carboxylate, perchlorocyclopropene carboxaldehyde diethyl acetal, perchloromethylenecyclopropane and the derived perchlorospiropentane. The diethyl acetal derivative, in aqueous acetone, undergoes a ring-opening for which a mechanism is proposed.

Dans le but d'obtenir des dérivés perchlorocyclopropéniques, nous avons étudié une voie d'accès faisant appel à une cycloaddition de : CCl_2 à des chlorooléfines α-substituées, suivie d'une déshydrohalogénation :

CCl_2=CH–A ⟶ [Cl, Cl, Cl, Cl, H, A-cyclopropane] ⟶ [Cl, A, Cl, Cl-cyclopropène]

L'étude de la cycloaddition du dichlorocarbène aux oléfines chlorées a été limitée jusqu'ici aux di, tri et tétrachloroéthylène. Les rendement sont généralement bons, à la condition d'utiliser un organomercuriel comme source de : CCl_2 ([1]). D'après Dehmlow ([2]), la méthode de transfert de phase de Makosza ([3]) est, dans ce cas, inopérante, et appliquée à l'acétal $CCl_2=CH-CH(OEt)_2$ par Khusid ([4]), elle a conduit au même échec.

1. Cycloaddition. — Les dérivés cyclopropaniques ont été obtenus par simple chauffage pendant 3 à 5 h à 85-90° et agitation sous azote d'un mélange de $C_6H_5HgCCl_2Br$ (0,01 mole) et d'un excès de l'halogénooléfine (0,1 mole), suivi d'une filtration de C_6H_5HgBr et d'une distillation. Le réactif $C_6H_5HgCCl_2Br$ préparé selon Seyferth ([5]) a le double avantage de réagir facilement avec des oléfmes pauvrement nucléophiles et d'être neutre, ce qui le rend utilisable même lorsqu'il y a des groupements sensibles à l'action des agents basiques. Son emploi, comme précurseur de : CCl_2, nous a permis de réaliser, à partir de composés halogénoéthyléniques $CCl_2=CX-A$ (X = H ou Cl) connus ([6]), la synthèse d'une série de polychlorocyclopropanes substitués non encore décrits.

Les aldéhydes **9** *a* et **9** *b*, non directement accessibles par cycloaddition aux di et trihalogénoacroléines (obtention de mélanges complexes), ont pu être facilement obtenus par formolyse ([8]) des acétals **4** *a* et **4** *b*. De même, les acides **8** *a* et **8** *b* qui n'ont pu être préparés par saponification ou hydrolyse acide des esters **2** *a* et **2** *b*, qui s'accompagne d'une importante déshalogénation, ont été obtenus par hydrolyse des bromures d'acides **3** *a* et **3** *b*.

2. Deshydrohalogénation. — L'action des bases classiques (KOH/H_2O ou MeOH, NEt_3, RONa/ROH, *t*-BuOK/THF) mène à des mélanges complexes. Par contre, en mettant en œuvre une méthode de déshydrohalogénation déjà utilisée par Prins ([9]), nous avons pu isoler les dérivés insaturés **10**, **11** et **12**.

10: tétrachlorocyclopropane =CCl_2

11: Cl, CO_2Et, Cl, Cl-cyclopropène

12: Cl, $CH(OEt)_2$, Cl, Cl-cyclopropène

13: octachlorospiropentane

TABLEAU I

Polychlorocyclopropanes de formule générale

Composés	X	A	Rdt ([a])	É ou F (°C/mmHg)	$n_D^{t°}$	Infrarouge ([b]) $\bar{\nu}_{C=O}$	RMN ([c]) δ_{CH-C}
1*a*............	H	$CHCl_2$	65	F 23-24	–	–	2,85 ([e])
1*b*............	Cl	$CHCl_2$	64	F 59-60	–	–	– ([f])
2*a*............	H	CO_2Et	82	$74\text{-}75/_{1}$	$1{,}4940/_{22}$	1 755	2,92
2*b*............	Cl	CO_2Et	66	$82\text{-}84/_{1}$	$1{,}5040/_{22}$	1 756	–
3*a*............	H	COBr	60	$65\text{-}66/_{1,2}$	$1{,}5510/_{22,5}$	1 808	3,52
3*b*............	Cl	COBr	55	$70\text{-}72/_{1,5}$	$1{,}5545/_{19}$	1 790	–
4*a*............	H	$CH(OEt)_2$	73	$78\text{-}80/_{1,2}$	$1{,}4748/_{20,5}$	–	2,36 ([g])
4*b*............	Cl	$CH(OEt)_2$	58	$108\text{-}110/_{2,2}$	$1{,}4960/_{20}$	–	– ([h])
5*a*............	H	COC_6H_5	43	F 84-85	–	1 700	3,35
6*a*............	H	$COCH_3$	30 ([d])	F 44-45	–	1 735	2,92 ([i])
7*a*............	H	$C(CH_3)(O-CH_2)(O-CH_2)$ cyclique (*)	72	$83\text{-}84/_{1,2}$	$1{,}5100/_{16}$	–	2,34 ([j])
8*a*............	H	CO_2H	70	F 124-125	–	1 728	2,93
8*b*............	Cl	CO_2H	72	F 160-162	–	1 735	–
9*a*............	H	CHO	77	$45\text{-}46/_{1,25}$ ([m])	$1{,}5255/_{19}$	1 720	2,78 ([k])
9*b*............	Cl	CHO	70	F 88-89	–	1 735	– ([l])

(*a*), Rendement en produit isolé pur, par rapport à $C_6H_5HgCCl_2Br$; (*b*), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}); (*c*), δ (10^{-6}), J (Hz); (*d*), La réaction s'accompagne de la formation de méthyl-4 dichlorovinyl-6 α-pyrone F 64-65,5°, Litt. ([7]) F 65-66°; (*e*), $\delta = 5{,}42$ ($CHCl_2$), J = 10; (*f*), $\delta = 6{,}05$ ($CHCl_2$); (*g*), $\delta = 4{,}41$ ($CH(OEt)_2$), J = 7,5; (*h*), $\delta = 4{,}74$ ($CH(OEt)_2$); (*i*), $\delta = 2{,}37$ (CH_3); (*j*), $\delta = 3{,}95$ (CH_2) et 1,57 (CH_3); (*k*), $\delta = 9{,}27$ (CHO), J = 3,9; (*l*), $\delta = 9{,}58$ (CHO); (*m*), donne un hydrate solide blanc F 60-62°; (*) la formolyse de **7***a* donne **6***a* (Rdt 85 %).

Ces composés sont obtenus par distillation, après chauffage au reflux du benzène, d'un mélange de 0,02 mole des composés **1***b*, **2***a* ou **4***a*, 0,03 mole de potasse en poudre et 0,02 mole de chaux vive en suspension dans le benzène anhydre (25 ml), pendant 30 à 45 mn environ pour **2***a* et **4***a* et 5 à 6 h pour **1***b*.

TABLEAU II

Dérivés insaturés

Composés	Rdt (%)	É ou F (°C/mmHg)	n_D^t	$\bar{\nu}_{C=C}$	$\bar{\nu}_{C=O}$
10...............	62	$54\text{-}55/_{2}$ F 20-21	$1{,}5585/_{17,5}$	1 710	–
11...............	65	$51\text{-}52/_{1,5}$	$1{,}4845/_{21}$	1 800	1 725
12...............	76	$72\text{-}73/_{2,5}$	$1{,}4670/_{21}$	1 828	–

Structure. — Les nombres d'onde $\bar{\nu}_{C=C}$ sont bien en accord avec les données de la littérature ([10]) et ([1]) : entre 1 740 et 1 770 cm^{-1} pour les dérivés insaturés extracycliques et vers 1 800 cm^{-1} pour les dérivés intracycliques.

L'action de $C_6H_5HgCCl_2Br$ (0,03 mole) sur **10** (0,01 mole) au sein du benzène anhydre (30 ml) chauffé au reflux pendant 5 h, sous azote, permet de préparer le perchlorospiropentane **13**, (Rdt 55 %) qui s'est révélé, comme le perchlorocyclopropane [1], d'une grande stabilité.

3. HYDROLYSE DE L'ACÉTAL PERCHLOROCYCLOPROPÉNIQUE **12**. — En milieu hydroacétonique, 4 h à 0°, elle conduit avec ouverture de cycle, à l'acétal **14** (Rdt 75 %) transformé par formolyse en α-cétoaldéhyde **15** qui donne rapidement l'hydrate **16** dégradé par oxydation argentique en acide **17**(Z) déjà décrit [11].

12 $\xrightarrow[75\%]{H_2O + \text{acétone}}$ $CHCl=CCl-CO-CH(OEt)_2$ (**14**) $\xrightarrow{HCO_2H}$ $CHCl=CCl-CO-CHO$ (**15**)

$\xrightarrow{H_2O}$ $CHCl=CCl-CO-CH(OH)_2$ (**16**) $\xrightarrow{Ag_2O}$ $(CHCl=CCl-CO-CO_2H)$

$\xrightarrow{-CO}$ $CHCl=CCl-CO_2H$ (**17**)

Mécanisme de l'hydrolyse de **12**. — Selon West et coll. [12], l'hydrolyse des arylcyclopropènes dihalogénés mène à la diphénylcyclopropénone, tandis qu'en série trihalogénée, on observe une ouverture du cycle conduisant soit à l'acide acrylique $CHCl=CAr-CO_2H$ (E), soit à l'acide propiolique $Ar-C\equiv C-CO_2H$. Sans préciser le mécanisme, ces auteurs considèrent que ces acides doivent résulter de l'ouverture d'une cyclopropénone intermédiaire. Une telle hypothèse semble improbable dans le cas de notre acétal qui ne mène pas à un acide mais à un céto-acétal dichloré. Nous suggérons de considérer que les hydrolyses avec ouverture du cycle se font par l'intermédiaire de l'ion dihalocyclopropénium **18**. Selon les natures de R et de l'halogène X, l'attaque nucléophile de l'eau se ferait de façon prédominante sur le carbone 1 ou sur le carbone 2 selon le schéma A (cas où $R=CH(OEt)_2$ et X = Cl), B (cas où $R=C_6H_5$ et X = Cl) [12] ou C (cas où X est un bon nucléofuge tel que X = Br et $R=C_6H_5$) [12].

A. — **18** (R, OH₂ attaque sur C1) $\xrightarrow{-H^+}$ … $\underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}}$ … → $R-CO-CX=CHX$

B. — **18** (OH₂ attaque sur C2) $\xrightarrow{-H^+}$ … $\xrightarrow{-HX}$ … $\xrightarrow{H_2O}$ $CHX=CR-CO_2H$; … $\underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}}$ … $\xrightarrow[H_2O]{-HX}$ $CHX=CR-CO_2H$

C. — R, OH_2, X, X, **18** $\xrightarrow{-H^+}$ R, O–H, X, X $\xrightarrow{-HX}$ R, OH_2, X, O; –HX, H_2O; H_2O, –HX; $RC{\equiv}C{-}CO_2H$

Les cas B et C font apparaître, comme West ([12]) l'a déjà suggéré, la possibilité d'un passage intermédiaire par une cyclopropénone.

4. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTRES INFRAROUGES ET RMN DES COMPOSÉS OBTENUS. — Solution dans CCl_4 (sauf indication différente), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), δ (10^{-6}), référence interne TMS (pour les produits **1** à **12**, *voir* tableaux I et II).

13 : C_5Cl_8; solide blanc se sublimant à partir de 155°, F (en tube scellé) 240-241°; Spectre de masse : *m/e* 340 (M^+); spectre infrarouge : absence de bande C=C et fortes bandes à 1 415, 1 018, 875 et 670 cm^{-1}.

14 : $C_8H_{12}Cl_2O_3$; liquide incolore, $E_{1,8}$ 89-90°; spectre de masse : *m/e* 226 (M^+); RMN : δ 4,87 $CH(OEt)_2$ et 8,10 (CH=C); infrarouge : $\bar{\nu}$ = 1 570 (C=C) et 1 700 (C=O).

15 : Liquide jaune $E_{2,5}$ 45-46° s'hydratant rapidement en **16**; RMN : δ = 8,45 (CH=C) et 9,48 (CHO); infrarouge : $\bar{\nu}$ = 1 565 (C=C), 1 679 et 1 728 (C=O), 2 840 (CHO), 3 085 (CH).

16 : $C_4H_4Cl_2O_3$; solide blanc, $F_{(eau)}$ = 102-103°; RMN dans $(CD_3)_2CO$: δ = 8,41 (CH=C) et 5,81 ($CH(OH)_2$); infrarouge (nujol ou « Kel F oil » n° 3) : ν = 1 700 (C = O), 3 330 large (OH), 1 572 (C=C).

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) S. W. TOBEY et R. WEST, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1179; *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, (1), 1964, p. 56 et 88, (11), 1968, p. 2478; D. SEYFERTH, J. M. BURLITCH, R. J. MINASZ, J. Y. PUI-MUI, H. D. SIMMONS Jr, A. J. H. TREIBER et S. R. DOWD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4259.

(2) E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem.*, 13. (3), 1974 p. 173; *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 91.

(3) M. MAKOSZA et M. WAWRZYNIEWIEZ, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4659.

(4) A. Kh. KHUSID, G. V. KRYSTHAL, V. A. DOMBROVSKY, V. F. KUCHEROV, L. A. YANOWSKAYA, V. I. KADENTSEV et O. S. CHIZHOV, *Tetrahedron*, 33, (1), 1977, p. 77.

(5) D. SEYFERTH et R. L. LAMBERT Jr, *Organometal Chem.*, 16, 1969, p. 21.

(6) C. RAULET et M. LEVAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2147; M. E. LEVAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1598; M. JULIA, *Ann. Chim.*, 1950, p. 635.

(7) O. WICHTERLE et J. VOGEL, Coll. Czeshoslov, *Chem. Comm.*, 19, 1954, p. 1197.

(8) A. GORGUES, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1130; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 529.

(9) H. J. PRINS, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1949, p. 898.

(10) H. G. PEER et A. SCHORS, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 1967, p. 161; M. BERTRAND et R. MAURIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2779; C. BATTIONI, L. VO. QUANG et Y. VO. QUANG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3938.

(11) C. RAULET et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3222.

(12) R. WEST, D. C. ZECHER et S. W. TOBEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, (1), 1970, p. 168.

Laboratoire de Synthèse organique,
U.E.R. « S.P.M. » Université de Rennes-I, avenue du Général-Leclerc, 35042 *Rennes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Premiers stades de la sulfuration de l'oxyde de cobalt* (100) *par le sulfure d'hydrogène sous très faible pression.* Note (*) de **Paul Dumas, Alexis Steinbrunn** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Paul Laffitte.

La sulfuration de la face (100) de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène sulfuré ($p_{H_2S} = 1.10^{-6}$ Torr) a été étudiée pour des températures comprises entre l'ambiante et 600°C.

Trois stades principaux ont été détectés au cours de l'évolution de la réaction :

1. formation d'un film métallique en relations d'épitaxie avec l'oxyde;
2. adsorption du soufre sur le métal;
3. croissance orientée du sulfure Co_9S_8.

Pour des températures supérieures à 600°C le sulfure formé se décompose.

The sulphurization of the cleaved face (100) *cobalt monoxide by hydrogen sulphide* ($p_{H_2S} = 1 \times 10^{-6}$ Torr) *was investigated in the temperature range: room temperature-*600°C. *The reaction seems to proceed in three main stages:*

1. *formation of a metallic film epitaxied on the oxide;*
2. *sulphur adsorption on the metal;*
3. *growth of the epitaxied sulphide* Co_9S_8.

At higher temperatures (T > 600°C), *the sulphide is removed.*

Les premiers stades des réactions entre composés solides et gaz ont été peu étudiés du fait des difficultés d'obtention de surfaces bien caractérisées.

Notre travail porte sur les interactions entre oxydes métalliques et sulfure d'hydrogène. Les monoxydes de nickel et de cobalt ont été choisis car nous avions déjà étudié les autres stades de l'évolution du point de vue morphologique et cinétique [(1), (2)]. Notre objectif est de préciser l'ensemble des étapes qui interviennent au cours de la transformation. La connaissance de l'évolution de tels systèmes présente également un intérêt en ce qui concerne la protection contre la corrosion par les gaz. La préoxydation de matériaux métalliques par formation d'une couche continue d'oxyde permet en effet de protéger ceux-ci de l'action d'agents sulfurants.

Le système NiO (100)-H_2S ayant été antérieurement étudié (3) nous nous sommes intéressés à l'interaction de ce même gaz avec le monoxyde de cobalt.

Méthodes expérimentales. — Les techniques mises en œuvre pour cette étude ont été principalement : la diffraction d'électrons rapides à incidence rasante (D.E.R.) (V.G.; $E_p = 40$ kV; $i = 50$ μA) et la spectrométrie des électrons Auger (S.E.A.) (V.G.; analyseur hémi-cylindrique, $E_p = 2$ kV, $i_p = 150$ μA). Les monocristaux de CoO, fournis par la Société « Cristal Tec » (Grenoble), de pureté 99,95 p. cent ont été préparés par la méthode de Verneuil. Les échantillons taillés, de dimensions 3 × 3 × 15 mm, sont introduits dans l'enceinte réactionnelle sans avoir subi de traitement préalable de stabilisation de la composition stœchiométrique. Leur chauffage est assuré soit à l'aide d'un microfour à bobinage de tungstène, soit par l'intermédiaire d'une lampe à réflecteur parabolique située à l'intérieur de l'enceinte. (Nous n'avons constaté aucune différence de réactivité entre ces deux modes de chauffage.)

Les faces (100) sont obtenues par clivage *in situ* (4) dans un vide de l'ordre de quelques 10^{-10} Torr. Dans ces conditions d'obtention, la spectrométrie Auger ne détecte aucune trace d'impureté et ne révèle que la présence de cobalt et d'oxygène. La maille de surface, identifiée par D.E.R., est carrée, de côté 3,01 Å. Chaque traitement sous pression d'H_2S est effectué de la façon suivante : mise en température sous ultra-vide, introduction de la pression désirée 1.10^{-6} torr, puis retrait du gaz au bout d'un temps donné, arrêt du chauffage, et analyses de la surface à l'ambiante.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Une structure d'adsorption apparaît sur les clichés de diffraction électronique après un traitement de 3 h à 100°C. Cette structure est attribuée à la présence d'un film de cobalt, de structure C.F.C., épitaxié sur l'oxyde, et à la présence de soufre sur le film métallique.

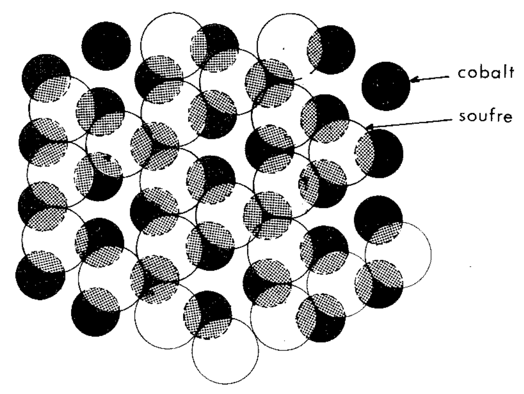


Fig. 1. — Modèle d'interprétation de la structure d'adsorption sénaire.

Le cobalt présente, avec le substrat, les relations d'orientations suivantes :

$(100)_{Co}//(100)_{CoO}$,

$[100]_{Co}//[100]_{CoO}$ et $[100]_{Co}//[100]_{CoO}$.

La structure d'adsorption du soufre est du type :

C (2 × 2) S — Co (100).

La prolongation du traitement dans les mêmes conditions de température et de pression conduit à une autre structure d'adsorption (de cobalt et de soufre) de symétrie sénaire. Un modèle d'interprétation d'une telle structure est proposé à la figure 1.

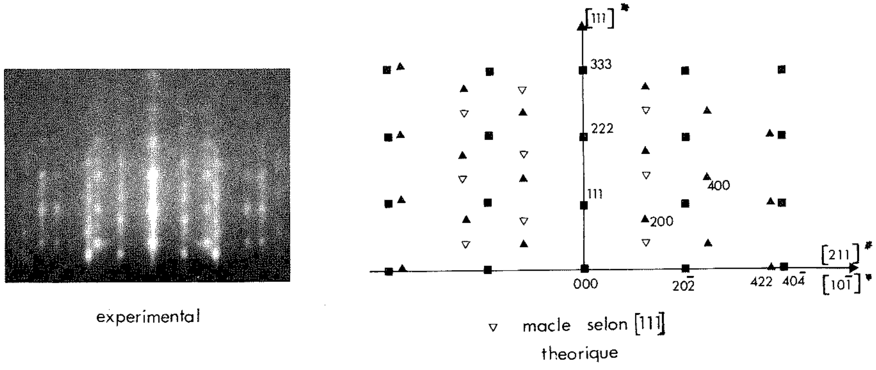


Fig. 2. — Diffractogramme d'électrons rapides à incidence rasante du sulfure Co_9S_8 (E = 40 kV, Az = ⟨ 110 ⟩).

A 300°C, après un traitement de 3 h, les diffractogrammes d'électrons rapides sont modifiés : ponctuation des barres définissant la structure d'adsorption précédente. Les clichés obtenus sont caractéristiques du sulfure de cobalt Co_9S_8 (*fig.* 2).

Celui-ci présente avec l'oxyde les relations d'orientations suivantes :

$(111)_{Co_9S_8}//(100)_{CoO}$,

$[211]_{Co_9S_8}//[110]_{CoO}$ et $[10\bar{1}]_{Co_9S_8}//[110]_{CoO}$.

Il convient de noter que le modèle proposé à la figure 1 est l'image du plan (111) de Co_9S_8. Pour des températures supérieures à 600°C, Co_9S_8 se décompose (P_{S_2} de $Co_9S_8 = 8.10^{-12}$ atm à 600°C) laissant réapparaître l'oxyde qui est alors facetté.

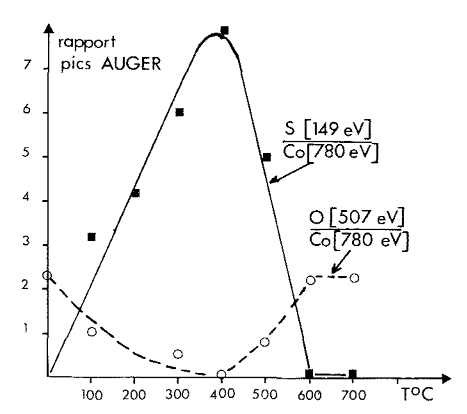


Fig. 3. — Évolution des rapports des hauteurs des pics Auger en fonction de la température.

L'analyse de la surface par S.E.A. au cours des différents traitements montre (*fig.* 3) que le rapport des amplitudes des différents pics soufre sur les pics cobalt passe par un maximum lors de l'apparition du sulfure tridimensionnel.

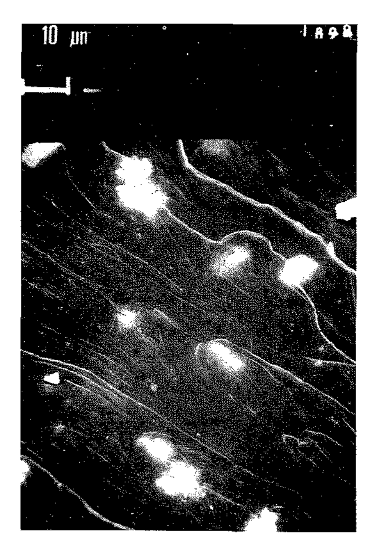


Fig. 4. — Observation de la surface par microscopie électronique à balayage.

Une observation de la surface, par microscopie électronique à balayage, révèle la présence d'îlots de sulfures (*fig.* 4).

CONCLUSIONS. — Les résultats obtenus sont donc très similaires à ceux déjà décrits pour l'oxyde de nickel ([3]) et les stades suivants ont été mis en évidence :

1° réduction de l'oxyde et formation d'un film métallique qui présente des relations d'épitaxie avec l'oxyde;

2° adsorption du soufre sur le métal formé;

3° nucléation et croissance du sulfure tridimensionnel épitaxié sur l'oxyde.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

([1]) J. C. COLSON, J. C. GAUTHERIN et P. BERT, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 1447.

([2]) P. DUMAS, J. C. COLSON et A. FAUVRE, *J. Chem. Research*, (M), n° 8, 1977, p. 2261.

([3]) A. STEINBRUNN, P. DUMAS et J. C. COLSON, *Surface Sc.*, 74, n° 1, 1978, p. 201.

([4]) B. DUPOISSON, P. DUMAS, A. STEINBRUNN et J. C. COLSON, *J. of Physics*, E, *Scientific Instruments*, 9, 1974, p. 266.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S. (L.A. 23), Faculté des Sciences Mirande, 21000 *Dijon.*

CATALYSE. — *Mesures par spectroscopie d'électrons (ESCA) et résonance paramagnétique électronique (RPE) sur des catalyseurs d'hydrodésulfuration ayant travaillé sous pression.* Note (*) de **Patricio Gajardo, Albert Mathieux, Paul Grange** et **Bernard Delmon,** présentée par M. Paul Laffitte.

La présente Note décrit une procédure expérimentale qui permet l'étude de catalyseurs, après réaction catalytique à haute pression, sans remise à l'air des échantillons. La méthode est illustrée par une étude par ESCA et par RPE de deux échantillons Co/γ-Al_2O_3 et CoMo/γ-Al_2O_3 après réaction catalytique à 30 kg.cm^{-2} en HDS. Cette étude met en évidence une différence très nette de la nature des composés réduits et sulfurés du cobalt.

In this Note we describe an experimental procedure which allows the study of catalysts after high pressure catalytic reaction without contact with air. Two samples, namely Co/γ-Al_2O_3 *and* CoMo/γ-Al_2O_3, *have been studied after hydrodesulphurization reaction at 30 kg.cm*$^{-2}$ *by ESCA and EPR. The results indicate that, depending on the catalyst used, different distributions of reduced and sulfided cobalt species are obtained.*

Une part croissante des efforts, en catalyse, est dirigée vers l'étude des catalyseurs dans les conditions mêmes de la réaction ou s'en approchant autant que possible. Parmi les méthodes mises en œuvre pour caractériser la surface des catalyseurs, la spectroscopie d'électrons (ESCA) s'avère extrêmement puissante ([1]). La RPE, pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration, est aussi un outil de choix [([2])-([4])]. La présente Note mentionne les premiers résultats obtenus sur des échantillons de catalyseurs d'hydrodésulfuration, ayant travaillé sous pression, dans des conditions représentatives de conditions industrielles, et transférés, sans contamination, dans un appareil de spectroscopie électronique ou dans un appareil de RPE.

On sait que, pour l'étude des catalyseurs d'hydrodésulfuration, il est nécessaire de réunir deux conditions essentielles : 1° le système n'est représentatif que si la réaction est effectuée à haute pression (les phénomènes observés à pression atmosphérique ne reflètent que très faiblement ceux observés à haute pression); 2° l'échantillon prélevé dans le réacteur doit être rigoureusement protégé de tout contact avec l'air ou des contaminants afin de présenter les espèces sulfurées stables dans les conditions de réaction.

L'appareil d'essai catalytique utilisé, de type petit pilote (Géomécanique), permet de travailler jusqu'à des pressions de l'ordre de 100 kg.cm^{-2}. Le réacteur proprement dit est constitué d'un tube cylindrique long de 1 m environ. Ce réacteur a été modifié de la manière suivante (*fig.* 1). Un orifice, foré au niveau de l'échantillon, est obstrué durant la réaction par un « swagelook ». Trois vannes (1, 2 et 3) permettent d'isoler le réacteur avant démontage.

L'échantillon est placé sur un lit de billes de verre au centre du réacteur entre deux disques perforés. Pour le transfert de l'échantillon, le réacteur est fixé sur une boîte à gant dont l'ouverture correspond à l'orifice du réacteur. L'étanchéité entre le réacteur et la boîte à gant est assurée par un joint en « viton ». Après balayage de l'enceinte par un courant d'azote sec, le « swagelook » est dévissé à l'intérieur de la boîte à gant. L'échantillon est alors divisé en deux fractions. L'une est directement déposée sur la canne porte-échantillon pour la spectroscopie d'électron (ESCA), l'autre est recueillie dans un tube rodé pour être ensuite analysée par RPE.

Des mesures ESCA et RPE sur deux échantillons supportés sur alumine ont été effectuées dans ces conditions. Le premier échantillon contient uniquement du cobalt (Co/(Co + Mo) = 1,00), le deuxième associe le cobalt et le molybdène (Co/(Co + Mo) = 0,75).

Dans les deux cas, la quantité de phase active est de 15 p. cent en poids, calculée comme étant constituée par Co_3O_4 et MoO_3, par rapport au poids total du catalyseur. Avant réaction catalytique, les catalyseurs sont présulfurés ([5]). La charge utilisée dans la réaction catalytique est constituée de thiophène, cyclohexène et cyclohexane. Les conditions opératoires ont été indiquées à plusieurs reprises [([5])-([7])].

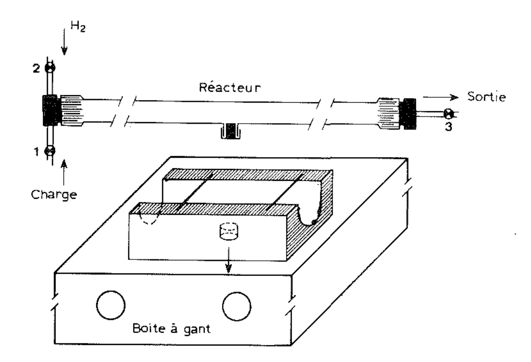


Fig. 1. — Schéma du système de prélèvement des échantillons.

La figure 2 présente les spectres ESCA obtenus. La décomposition, par ordinateur, permet de distinguer trois pics. Chaque pic est caractérisé par la valeur de son énergie de liaison (position du maximum du pic) et son intensité (aire du pic : ICo_s, ICo_r, $ICo_{r\ sat}$).

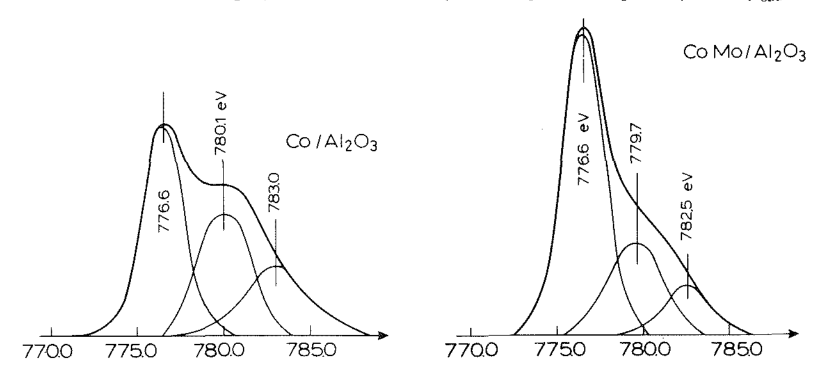


Fig. 2. — Spectres RPE.

L'un des pics est dû au cobalt sous forme sulfurée Co_s (776,6 eV). Le deuxième Co_r, associé à un satellite ($Co_{r\ sat}$), appartiendrait à une espèce de cobalt plus réduite. L'attribution de ces deux espèces de cobalt est justifiée par ailleurs [([8])-([10])]. Le rapport entre les intensités des pics $ICo_s/(ICo_r+ICo_{r\ sat})$ est proportionnel à la fraction du cobalt sous forme de Co_9S_8 présente dans l'échantillon. Ce rapport est de 0,80 dans le cas du cobalt déposé sur alumine et de 1,91 dans le cas de l'association $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Cette espèce sulfurée semble donc très favorisée par la présence de molybdène.

Un argument supplémentaire en faveur de la différence d'état de sulfuration des deux échantillons est apporté par les mesures RPE (*fig.* 3). La large bande RPE (220 G) observée pour l'échantillon Co/Al_2O_3 est caractéristique d'une espèce cobalt sulfuré sous une forme

plus réduite que Co_9S_8 [(2), (4)]. Dans le cas de l'échantillon $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$, ce même signal est présent, mais son intensité est beaucoup plus faible (10^2). On note, en outre, la présence d'un signal attribué à Mo^{5+} ($g = 1{,}928$) que nous ne discuterons pas ici.

Ces résultats montrent que le degré de sulfuration du cobalt, après travail catalytique, est nettement plus élevé lorsqu'il est associé au molybdène [c'est-à-dire, d'après les conceptions actuelles, associé à une monocouche de molybdène sur l'alumine (11), (12)] que lorsqu'il est déposé seul sur la même alumine pure.

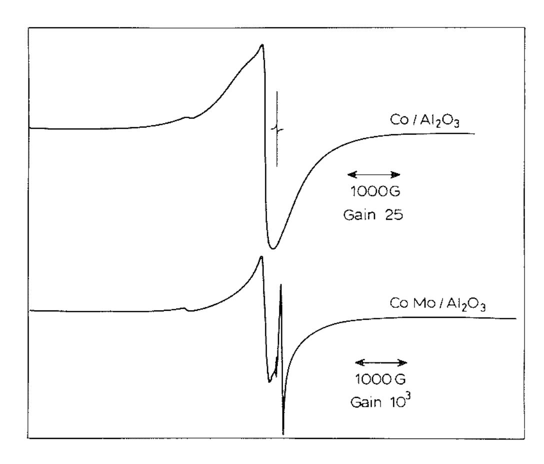


Fig. 3. — Spectres ESCA du cobalt.

Ce résultat nouveau, qu'il n'avait pas été possible de mettre en évidence après des essais catalytiques à pression atmosphérique, illustre l'intérêt du dispositif que nous avons décrit, et qui permet d'étudier des catalyseurs dans un état aussi proche que possible que celui atteint dans des conditions réelles.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) P. Canesson et C. Defossé, *J. Micros. Spectros. Electron.*, 1, 1976, p. 429.

(2) G. Hagenbach, P. Menguy et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1220.

(3) R. J. H. Voorhoeve et J. C. M. Stuiver, *J. Catal.*, 23, 1971, p. 243.

(4) M. Lojacono, J. L. Verbeek et G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, 29, 1973, p. 463.

(5) P. Canesson, B. Delmon, G. Delvaux, P. Grange et J. M. Zabala, *6th Int. Cong. Catalysis*, G. C. Bond, P. B. Wells et F. C. Tompkins, éd., The Chemical Society, London, 1976, p. 927.

(6) J. M. Zabala, P. Grange et B. Delmon, *React. Kinet. Cat. Letters*, 3, 1975, p. 285.

(7) P. Gajardo, R. I. Declerck-Grimee, G. Delvaux, P. Olodo, J. M. Zabala, P. Canesson, P. Grange et B. Delmon, *J. Less Common Metals*, 54, 1977, p. 311.

(8) P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon (à paraître).

(9) R. I. Declerk-Grimee, P. Canesson, R. M. Friedman et J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 885.

(10) R. I. Declerk-Grimee, P. Canesson, R. M. Friedman et J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 889.

(11) W. K. Hall et M. Lojacono, *Proceedings 6th Int. Cong. Catalysis*, G. C. Bond, P. B. Wells et F. C. Tompkins, éd., The Chemical Society, London, 1976, p. 246.

(12) T. Fransen, P. C. Van Berge et P. Mars, *Préparation of Catalysts*, B. Delmon, P. A. Jacobs et G. Poncelet, éd., Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 405.

Groupe de Physico Chimie minérale et de Catalyse,
Université catholique de Louvain,
Place Croix du Sud 1, 1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique d'une électrode de séléniure de zinc monocristalline.* Note (*) de **Jacques Gautron, Philippe Lemasson, Felipe Rabago** et **Robert Triboulet,** transmise par M. Paul Caro.

Cette étude en électrolyte support seul a permis, d'une part de retrouver un certain nombre de résultats déjà connus par les méthodes de la physique des solides, d'autre part de préciser les conditions d'utilisation électrochimique d'une telle électrode dans des solutions aqueuses de pH variant entre 1 et 13,85.

This study in supporting electrolyte of the ZnSe *electrode allowed us to verify certain results already found by Solid State Physics methods and further more to define the electrochemical conditions of use of such an electrode in aqueous solutions of* pH *between* 1 *and* 13,85.

Les électrodes employées étaient constituées par du ZnSe dopé à l'iode, de type *n*, monocristallin et non orienté. Les échantillons que nous avons utilisés ici étaient préparés en phase vapeur ([1]) et recuits ensuite à 800°C dans une atmosphère de zinc. Toutes les mesures électrochimiques ont été faites en présence d'oxygène dans la solution.

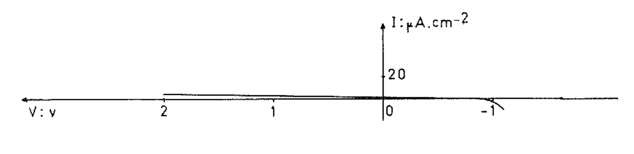


Fig. 1

I. Méthodes expérimentales. — (*a*) Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : elle nous a permis, dans chacun des milieux utilisés, de déterminer le domaine de stabilité de ce type d'électrode, celle-ci n'ayant jamais, à notre connaissance, été étudiée par des méthodes électrochimiques.

(*b*) Mesure d'impédance à l'aide d'une détection synchrone : dans les domaines de potentiel précédemment déterminés, des mesures d'impédance ont été effectuées à une fréquence de 100 kHz. Ces mesures ont ensuite été exploitées en utilisant un modèle de Mott-Schottky pour décrire la jonction électrolyte/semi-conducteur.

(*c*) Éclairement des électrodes en lumière monochromatique pour des longueurs d'onde supérieures à 3 000 Å.

II. Résultats expérimentaux. — Les mesures ont été faites dans trois milieux distincts : $HClO_4$ M (pH = 1), KCl M (pH = 6,3) et KOH 0,5 M (pH = 13,85).

(*a*) Domaine de stabilité électrochimique : Il dépend du pH de la solution et a pour particularité d'être relativement grand. Afin d'être sûrs de travailler dans un domaine de potentiel où les électrodes ne se dissolvent pas, nous nous sommes fixés 50 nA.cm^{-2} comme valeur limite du courant enregistré du côté anodique, ce qui représente la limite de détection du montage que nous avons utilisé. La figure 1 montre le résultat obtenu en milieu $HClO_4$. Il est aisé de voir sur cette figure que les valeurs que nous avons retenues pour les bornes anodiques ne sont pas très précises, étant donné la faible pente de la caractéristique I-V. Il n'est donc pas surprenant de constater qu'entre le pH 1 et le pH 7, la variation de la borne est négligeable, alors qu'entre 7 et 14 elle est importante. Du côté cathodique, c'est le début de l'évolution de l'hydrogène qui a fixé la limite à ne pas dépasser. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Milieu	pH	Borne anodique	Borne cathodique
$HClO_4$.........	1	+ 2,0 V/esm	− 1,1 V/esm
KCl...........	6,3	+ 2,0 V/esm	− 1,2 V/esm
KOH..........	13,8	+ 1,0 V/esm	− 1,6 V/esm

Les potentiels ont été repérés par rapport à une électrode au sulfate mercureux immergée dans une solution saturée de sulfate de potassium. Cette référence est notée esm et on a 0 V/esm = + 0,65 V/ENH.

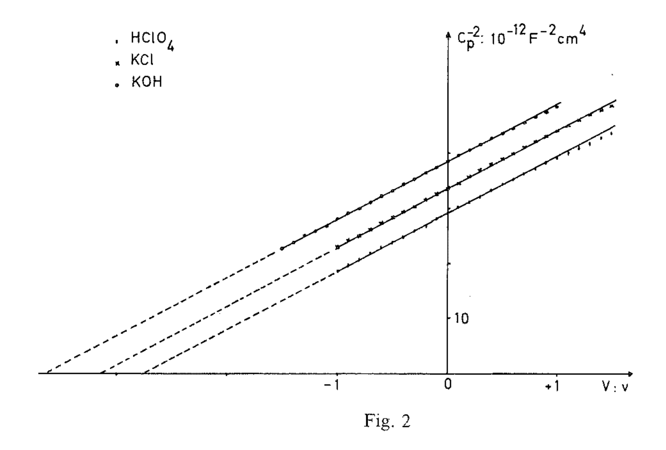


Fig. 2

(*b*) Mesures d'impédance : elles ont été effectuées sur une électrode complètement isolée de la lumière, de façon à pouvoir supposer que l'interface électrode/électrolyte n'est le siège d'aucune réaction électrochimique (courant nul). Les valeurs obtenues pour cette impédance dans un schéma équivalent parallèle, après soustraction d'une résistance de 50 Ω correspondant à la résistance du sein de la solution et du sein du semi-conducteur, nous ont permis de tracer les courbes $C_p^{-2} = f(V)$ (où V représente la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail par rapport à la référence choisie). Celles-ci sont représentées sur la figure 2. On constate aisément qu'aux erreurs expérimentales près, les courbes tracées sont des droites dans un domaine de potentiel de 1,5 V et ce, dans chacun des milieux utilisés. Ceci paraît justifier *a posteriori* l'utilisation d'un modèle de Mott-Schottky. On peut également constater que d'un milieu électrolytique à un autre, la pente de ces droites ne varie pratiquement pas.

(*c*) Mesures sous illumination : pour des longueurs d'onde supérieures à 3 000 Å en lumière monochromatique, on a tracé, à potentiel constant, la réponse en courant de l'interface ZnSe/électrolyte. La figure 3 montre le résultat obtenu en milieu acide après correction de la réponse propre de la lampe. Il est à noter que la nature de l'électrolyte n'intervient pas de façon sensible sur la réponse obtenue. Le seuil de photoréponse est situé à environ 4 500 Å.

Nous avons également, à longueur d'onde donnée, étudié la réponse en courant de l'interface ZnSe/électrolyte dans chacun des trois milieux électrolytiques. Nous nous contenterons de remarquer ici que le courant recueilli diminue au cours des balayages successifs en potentiel. L'exploitation extensive de ces résultats sera présentée dans une publication ultérieure.

III. EXPLOITATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — A partir des résultats précédemment obtenus, un certain nombre de renseignements peuvent être déduits, concernant soit directement le semi-conducteur soit son comportement en milieu électrolytique.

Les mesures d'impédance permettent d'atteindre deux grandeurs essentielles pour l'utilisation ultérieure de ces électrodes en cinétique électrochimique : d'une part, par la pente a des droites $C_p^{-2} = f(V)$, le nombre de porteurs libres au sein du semi-conducteur N_d. On a en effet

$$a = 2/\varepsilon_1\, \varepsilon_0 e N_d,$$

où e est la valeur absolue de la charge de l'électron, ε_0 la constante diélectrique du vide et ε_1 la constante relative du semi-conducteur. En prenant $\varepsilon_1 = 8{,}7$ ([3]), on trouve $N_d = 3{,}07 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, ce qui est en très bon accord avec les mesures effectuées par effet Hall ([4]).

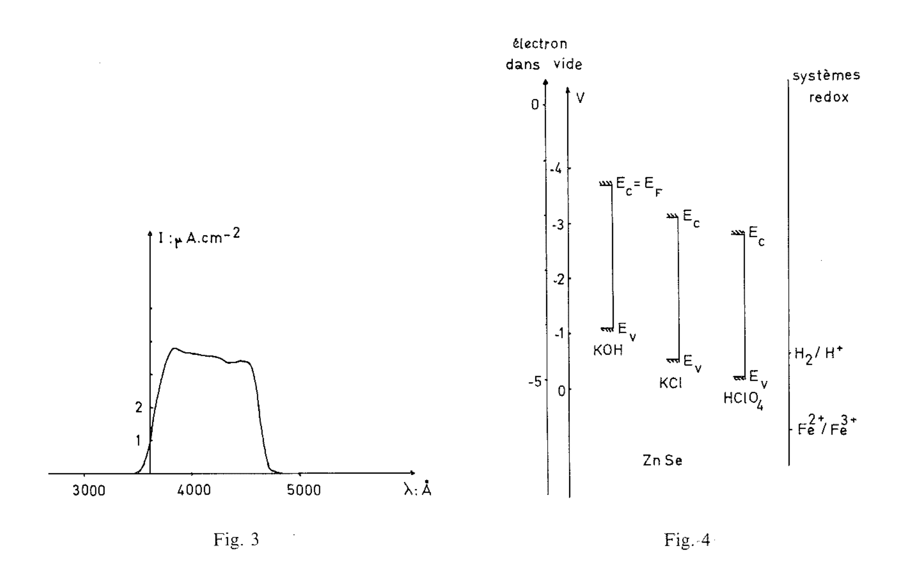


Fig. 3

Fig. 4

D'autre part, le point d'intersection des droites $C_p^{-2} = f(V)$ avec l'axe des potentiels fournit à kT/e près (où k, T et e ont leur signification habituelle), la valeur du potentiel de bandes plates V_{bp} dans chacun des milieux considérés. Ces valeurs constituent une mesure de la position du niveau de Fermi (donc, en fait, de la position énergétique du bas de la bande de conduction, le semi-conducteur étant pratiquement dégénéré) de l'électrode de travail par rapport au niveau de Fermi de l'électrode de référence. Dans le tableau II nous avons porté les résultats obtenus.

La figure 4 représente le diagramme d'énergie qui peut être tiré de ces résultats. On peut ainsi situer par rapport au solide les niveaux d'énergie des espèces redox éventuellement mises en solution : ce classement permettra de prévoir le type de transfert de charge qui peut alors se produire à l'interface ZnSe/électrolyte.

Enfin, les valeurs obtenues pour V_{bp} en fonction du pH permettent de dire que celui-ci varie de 60 mV/unité pH : l'électrode de ZnSe a donc un comportement Nernstien.

Par illumination à potentiel fixe et λ variable, nous pouvons dire, à partir de la décroissance

TABLEAU II

Milieu	pH	V_{bp}
$HClO_4$	1	– 2,80 V/esm
KCl...........	6,3	– 3,13 V/esm
KOH..........	13,85	– 3,65 V/esm

rapide du photocourant au-dessus de 4 500 Å que la largeur de bande interdite de ZnSe est de l'ordre de 2,75 eV, ce qui est en très bon accord avec les résultats déjà connus (2).

Enfin la décroissance du photocourant à λ fixe et potentiel variable, nous permet d'affirmer qu'une importante dissolution de l'électrode a lieu sous l'influence de la lumière et que celle-ci se traduit par un « bouchage » progressif de la surface active de l'électrode par une substance inhibitrice, vraisemblablement du sélénium. La réaction peut s'écrire :

$$ZnSe + 2p^+ \rightarrow Zn^{++} + Se.$$

Une éventuelle utilisation d'une telle électrode pour la conversion photovoltaïque nécessitera donc la recherche d'un couple redox susceptible de la stabiliser (5).

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) E. KALDIS, *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 1965, p. 1701.

(2) E. MOLLWO et R. STUMP, *Z. Phys.*, 184, 1965, p. 286.

(3) G. E. HITE, D. T. F. MARPLE, M. AVEN et B. SEGALL, *Phys. Rev.*, 156, 1967, p. 850.

(4) F. RABAGO et R. TRIBOULET, Résultats non encore publiés.

(5) Par exemple R. MEMMING, in *Power Generation by Photoelectrochemical Processes* (*Phil. Tech. Rev.*, 1977).

J. G. : *Laboratoire de Physique des Matériaux solides, Université de Tours*, 37200 *Tours;*

P. L. : *Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.*, 1, *place A.-Briand*, 92190 *Meudon;*

F. R. et R. T. : *Laboratoire de Physique des Solides du C.N.R.S.*, 1, *place A.-Briand*, 92190 *Meudon.*

PHOTOCHIMIE. – *Comportement photochimique de la triméthylbenzoquinone et de la triméthylhydroquinone en solution aqueuse diluée.* Note (*) de **Gisèle Bonhomme** et **Jacques Lemaire,** transmise par M. Jean Barriol.

Les paramètres cinétiques de la conversion photochimique de la triméthylbenzoquinone-1.4 en trihydroxy-1.4.5 triméthyl-2.3.6 benzène peuvent être déterminés en solution aqueuse diluée. L'influence désactivante de l'oxygène dissous est annihilée en milieu acide; ce résultat peut être expliqué par le caractére zwitterionique de l'état excité précurseur. On montre par ailleurs que la triméthylhydroquinone se photodissocie en radicaux semi-quinoniques avec un rendement quantique proche de l'unité.

A kinetic and analytical study of the photochemical conversion of 1,4-*trimethylbenzoquinone into* 1,4,5-*trihydroxy*-2,3,6 *trimethyl-benzene has been carried out in dilute aqueous solution. The quenching effect of dissolved oxygen disappears in acidic solutions; this result may be explained through a zwitterionic excited state. Trimethylhydroquinone photodissociates into semiquinonic radicals with a quantum yield close to unity.*

Le comportement photochimique des quinones en solution aqueuse a été jusqu'ici peu étudié [(1) à (5)]. Or les quinones apparaissent comme produits intermédiaires de la photo-oxydation du phénol et de ses dérivés en acides transparents dans l'ultraviolet; il faut connaître leur photoréactivité pour élucider ces réactions complexes d'oxydation.

Il est apparu expérimentalement que la triméthylbenzoquinone-1.4 se prêtait bien à une étude photochimique.

Par ailleurs on pense généralement que les herbicides du type urées monosubstituées (Cycluron, Fénuron, Noruron) ou du type triazine (Simétone) sont capables d'inhiber la photosynthèse en réagissant avec les entités semi-quinoniques mises en jeu dans les systèmes oxydo-réducteurs constitués par les plastoquinones (6). Il peut donc être intéressant de créer ces mêmes entités par voie photochimique pour examiner *in vitro* la réactivité avec les herbicides.

Cette étude a montré que la triméthylhydroquinone irradiée était susceptible de donner naissance quantitativement à ces entités semi-quinoniques.

ÉTUDE PRÉALABLE DE LA PHOTOLYSE DE LA BENZOQUINONE-1.4 EN SOLUTION AQUEUSE. – Selon les premières études détaillées dues à Kurien (3), Shirai (4) et Hashimoto (5), la photolyse de la benzoquinone-1.4 en solution aqueuse diluée (10^{-5} M) conduit primairement au trihydroxy-1.2.4 benzène selon un mécanisme ionique.

(1) [schéma : benzoquinone —$h\nu$→ zwitterion (O, O–, +) —H^+OH^-→ (O, H, OH, OH) → trihydroxy-1.2.4 benzène (OH, OH, OH)]

Le photoproduit est susceptible de réagir avec la quinone initiale selon une réaction thermique rapide en milieu acide ou basique (pH < 4 ou pH > 6).

(2) [schéma : trihydroxybenzène (OH, OH, OH) + benzoquinone (O, O) → hydroquinone (OH, OH) + hydroxybenzoquinone (O, OH, O)]

Nous avons étudié simultanément, par spectrophotométrie d'absorption, la disparition de la benzoquinone-1.4 excitée à 253,7 nm en solution aqueuse, dégazée ou aérée, et par spectrofluorimétrie l'apparition d'hydroquinone. Nous avons pu constater que l'étape secondaire thermique (2) intervient rapidement à pH = 5,3, même en solution très diluée (*p*-benzoquinone 10^{-5} M, trihydroxy-1.2.4 benzène $\simeq 10^{-6}$ M). Or, dans ces mêmes conditions de pH et de concentrations, ces deux substances, à l'état fondamental, ne réagissent que très lentement. L'étape postphotochimique implique donc un état vibrationnellement excité du trihydroxybenzène. Il n'est donc pas possible de dissocier l'acte photochimique primaire de cette réaction thermique et on ne peut que décrire les paramètres de la réaction globale de conversion de la benzoquinone-1.4 en hydroquinone et hydroxybenzoquinone. Le rendement quantique global de disparition de la benzoquinone-1.4 peut alors être évalué à $0{,}20 \pm 0{,}01$ pour une concentration initiale de 5.10^{-5} M et à 0,18 pour une concentration de 10^{-5} M sous irradiation à 253,7 nm.

Étude cinétique à l'instant initial de la photolyse de la triméthylbenzoquinone-1.4. — Le spectre d'absorption de la triméthylbenzoquinone (TMQ) en solution aqueuse présente deux bandes d'absorption ($\lambda_{max} = 260$ nm ; $\varepsilon_{max} = 20\,600$ mole^{-1}.l.cm^{-1} — $\lambda_{max} = 352$ nm ; $\varepsilon_{max} = 404$ mole^{-1}.l.cm^{-1}). Après irradiation à 253,7 nm d'une solution 5.10^{-5} M de TMQ, il apparaît une nouvelle bande d'absorption à 265 nm et une émission de très faible intensité ($\lambda_{exc} = 290$ nm).

Compte tenu des propriétés émissives de la triméthylhydroquinone et des propriétés absorbantes de l'hydroxytriméthylquinone correspondante ($\lambda_{max} = 265$ nm, $\varepsilon_{max} = 16\,000$ mole^{-1}.l.cm^{-1}), la TMQ n'est convertie photochimiquement qu'en triméthyltrihydroxybenzène, aucune étape thermique postphotochimique ne se manifestant.

(3) [triméthylbenzoquinone : O, CH_3, CH_3, CH_3, O] $\xrightarrow{h\nu}$ [triméthyltrihydroxybenzène : OH, CH_3, CH_3, OH, CH_3, OH]

Pour doser le photoproduit formé, on étudie l'évolution du spectre d'absorption de la solution irradiée et du spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 290$ nm) en fonction de l'addition de quantités croissantes de parabenzoquinone. Cette addition peut provoquer les deux réactions suivantes :

[triméthyltrihydroxybenzène : OH, CH_3, CH_3, OH, CH_3, OH] + [benzoquinone : O, O]

$\xrightarrow{k_I}$ [hydroquinone : OH, OH] + [hydroxytriméthylquinone : O, CH_3, CH_3, OH, CH_3, O]

$\xrightarrow{k_{II}}$ [hydroxybenzoquinone : O, OH, O] + [triméthylhydroquinone : OH, CH_3, CH_3, CH_3, OH]

On évalue l'hydroquinone formée par mesure d'émission, la benzoquinone-1.4 résiduelle en fin de dosage par absorption et par différence la quantité d'hydroxyquinone apparue. Ceci permet de montrer que la constante de vitesse k_I est trois fois supérieure à k_{II} et que 80 % de TMQ sont transformés en trihydroxytriméthylbenzène à un degré de conversion pratiquement égal à 1.

Les paramètres cinétiques de la conversion de cette quinone en dérivé phénolique correspondant peuvent être directement déterminés. Le tableau suivant rassemble les rendements quantiques initiaux φ_0 de ce processus sous deux excitations différentes en solution, dégazée ou aérée, de pH égal à 5,3.

λ_{exc}	253,7 nm (5.10^{-5} M)	366 nm (5.10^{-5} M)	366 nm (10^{-5} M)
Solution dégazée	0,16 0,17	0,17 0,19	0,15 0,19
Solution aérée	0,03	0,03	0,03

On note un effet inhibiteur important de l'oxygène susceptible de désactiver les niveaux triplets des quinones. Le rendement quantique mesuré en solution aérée varie avec le pH de la solution.

pH	1	2	4	5,3	8,8
Φ_0 (253,7 nm)	0,14	0,05	0,03	0,03	0,03

On note qu'en milieu acide l'effet inhibiteur de l'oxygène est pratiquement annihilé; ceci doit être dû à la diminution de la durée de vie du niveau triplet en milieu acide provoqué par la neutralisation de l'état excité par les ions H^+.

Photolyse de la triméthylhydroquinone. — Le spectre d'absorption de la triméthylhydroquinone présente dans l'ultraviolet moyen une bande d'absorption ($\lambda_{max} = 286$ nm; $\varepsilon_{max} = 2\,750$ mole^{-1}.l.cm^{-1}). Par irradiation à 254 nm d'une solution aqueuse de concentration initiale 10^{-4} M, soigneusement désoxygénée, on peut observer l'apparition de triméthylbenzoquinone en spectrophotométrie d'absorption, et la disparition correspondante de l'hydroquinone en spectrofluorimétrie ($\lambda_{max} = 325$ nm, $\lambda_{exc} = 290$ nm). La concentration de la triméthylquinone passe par un maximum, car une photolyse secondaire de la quinone intervient. En présence d'oxygène dissous, la concentration maximale de la quinone est supérieure à celle observée en solution dégazée. Le rendement quantique d'apparition de la quinone est alors voisin de 0,5.

La photolyse de la triméthylhydroquinone peut être interprétée par la séquence des processus suivants :

1. production de radicaux par photodissociation assistée par l'oxygène

(CH$_3$)$_3$-hydroquinone (OH, OH) $\xrightarrow[O_2]{h\nu}$ radical (OH, O•) — CH$_3$, CH$_3$, CH$_3$

2. dismutation des radicaux qui sont inertes vis-à-vis de l'oxygène

radical (OH, O•) + radical (OH, O•) → quinone (O, O) + hydroquinone (OH, OH) — substituants CH$_3$, CH$_3$, CH$_3$

L'effet de l'oxygène s'interprète à la fois par un accroissement de la vitesse de production de la quinone et par une inhibition des processus de photolyse de la quinone. La recombinaison des radicaux donne également naissance à des traces de tétrahydroxyhexaméthyldiphényle, produit émetteur à 350 nm en milieu acide et à 410 nm en milieu basique; mais cette réaction a une importance négligeable devant la dismutation, ce produit émissif n'est observable qu'en milieu dégazé. La triméthylhydroquinone s'avère donc une bonne source de radicaux semi-quinoniques.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire de Malherbologie de l'I.N.R.A. de Dijon (M. Ducruet).

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) J. M. Bruce, *The Chemistry of the Quinonoïd Compounds*, S. Patai, éd., Wiley, N. Y., 1, 1974.
(2) H. I. Joschek et S. I. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1967, p. 3273.
(3) K. C. Kurien et P. A. Robins, *J. Chem. Soc.* (B), 1970, p. 855.
(4) M. Shirai, T. Awatsuji et M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1975, p. 1329.
(5) S. Hashimoto, H. Takashima et M. Onohara, *J. Chem. Soc. Japan*, 1975, p. 1019.
(6) J. Bessard, G. Cauquis et D. Serve, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3103.
(7) D. R. Kemp et G. Porter, *Proc. Roy. Soc. A*, 326, 1971, p. 117.

Laboratoire de Photochimie, U.E.R. Sciences exactes et naturelles, Université de Clermont-II, B.P. n° 45, 63170 *Aubière*.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure calorimétrique directe de l'énergie totale d'élimination des lacunes thermiques retenues par trempe dans un alliage polycristallin ordonné* $L2_0$ *de composition* $Fe_{48,9}Al_{51,1}$. Note (*) de **Dominique Babel, Michel Dirand, Jean Hertz** et **Pierre Lesbats,** présentée par M. Paul Laffitte.

La grande quantité de lacunes retenues par trempe dans les alliages ordonnés FeAl de type $L2_0$ permet une mesure calorimétrique directe de leur énergie d'élimination. L'enthalpie mesurée croît linéairement avec la température de trempe jusqu'à 980°C, puis se stabilise. L'énergie ramenée à une lacune passerait par un minimum de 0,53 ± 0,05 eV vers 1 000°C pour atteindre 0,80 ± 0,05 eV à 700 et 1 140°C environ.

Type $L2_0$ FeAl *ordered alloys retain, on quenching, a sufficiently large concentration of thermal vacancies to allow a direct calorimetric measurement of their energy of elimination by annealing on increasing the temperature. The measured energy increases linearly between* 700 *and* 980°C *from* 83 ± 5 *cal per gram atom to* 190 ± 5 *cal per gram atom, and subsequently remains constant. Thus, the elimination energy per vacancy shows a minimum of* 0,53 ± 0,05 eV *per vacancy around* 1 000°C, *reaching a value of* 0,80 ± 0,05 eV *per vacancy at around* 700 *and* 1,140°C.

Les alliages FeAl présentent une structure monophasée ordonnée du type $L2_0$ (B2) dans un domaine de concentration compris entre 23 et 52 atomes p. cent Al [([1]) à ([4])]. Cette phase présente la particularité de retenir par trempe une importante concentration de lacunes thermiques ([5]).

Les études qui ont été faites par dilatométrie [([5]), ([6]), ([7])] montrent que la concentration en lacunes augmente avec la teneur en aluminium jusqu'à la limite du domaine monophasé $L2_0$ pour une même température de trempe et que la température de trempe permettant de retenir le maximum de lacunes est de l'ordre de 1 000°C.

La concentration en lacunes est particulièrement importante puisqu'elle peut dépasser 2 p. cent pour un alliage FeAl présentant une teneur en aluminium légèrement supérieure à 50 atomes p. cent.

L'élimination de cette grande quantité de lacunes au revenu libère une énergie mesurable par calorimétrie.

Nous utilisons des alliages polycristallins de composition $Fe_{48,9}Al_{51,1}$ élaborés à l'école des Mines de Saint-Étienne. Ils sont portés à la température de trempe sous vide secondaire, puis trempés à l'huile. L'échantillon est alors introduit dans un microcalorimètre différentiel « Tian-Calvet » haute température. On procède à l'analyse thermique différentielle au chauffage. La tare est constituée d'une masse de fer scellée sous vide dans une ampoule de silice.

L'enceinte calorimétrique est préalablement portée à la température de 280°C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'ensemble est programmé en température croissante à la vitesse linéaire de 10 K par heure. La température de l'enceinte et le signal calorimétrique, représentant la différence des flux thermiques échangés entre les deux cellules et l'enceinte, sont simultanément enregistrés. Le signal différentiel est amplifié par un nanovoltmètre amplificateur sensible à 10 nV.

Les courbes enregistrées présentent toutes un pic exothermique (*fig.* 1) dont le maximum se situe à une température variable en fonction de la température initiale de trempe (*fig.* 2).

Lors d'une seconde montée en température après un premier revenu, la courbe enregistrée ne présente plus de singularité. Le pic exothermique est donc bien caractéristique de l'alliage trempé.

La surface du pic est proportionnelle à l'énergie dissipée dans la cellule contenant l'alliage FeAl. Après un étalonnage en énergie de l'appareil, effectué par effet Joule dans les mêmes conditions de montée en température et d'enregistrement (*fig.* 1), nous calculons l'énergie dissipée par atome gramme d'alliage aux diverses températures de trempe (*fig.* 2).

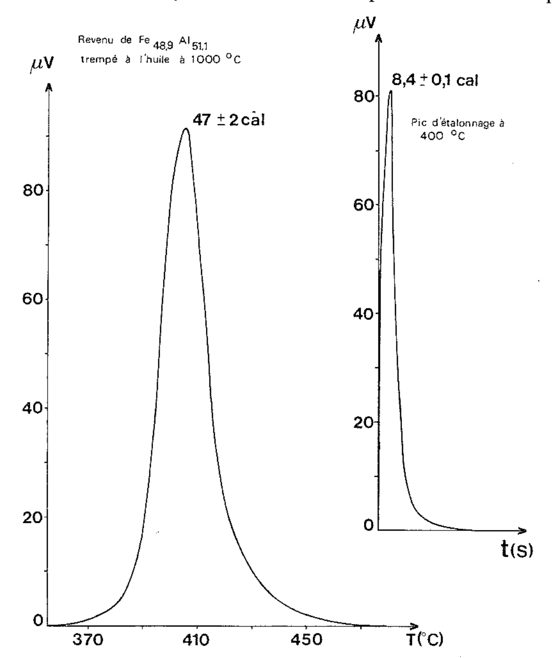


Fig. 1. — Pic d'élimination des lacunes au revenu pour un échantillon trempé à 1 000°C

Les domaines de températures dans lesquels se produisent ces dégagements d'énergie correspondent à ceux trouvés par dilatométrie et par résistivité lors de l'élimination des lacunes [(5), (6), (8)] (tableau et *fig.* 2). Nous les attribuons donc au retour à l'équilibre thermo-

TABLEAU

Températures des domaines d'élimination des lacunes au revenu

Température de trempe (°C)	Début du pic (°C)	Sommet du pic (°C)	Fin du pic (°C)
700	385	427	465
800	380	420	445
900	370	403	450
1 000	340	405	470
1 100	345	407	450

dynamique de l'alliage FeAl, c'est-à-dire à l'élimination des lacunes thermiques formées à haute température et retenues par trempe.

Selon Rieu (9) et Moine (10), l'état désordonné ne peut être retenu par trempe dans cet alliage et son degré d'ordre serait toujours maximal, quelle que soit la vitesse de refroi-

dissement. Si l'on se réfère aux travaux de Gratias et Condat ([11]) relatifs à l'accélération des mises en ordre par introduction des lacunes thermiques, on peut comprendre cette cinétique très rapide de la mise en ordre de l'alliage FeAl.

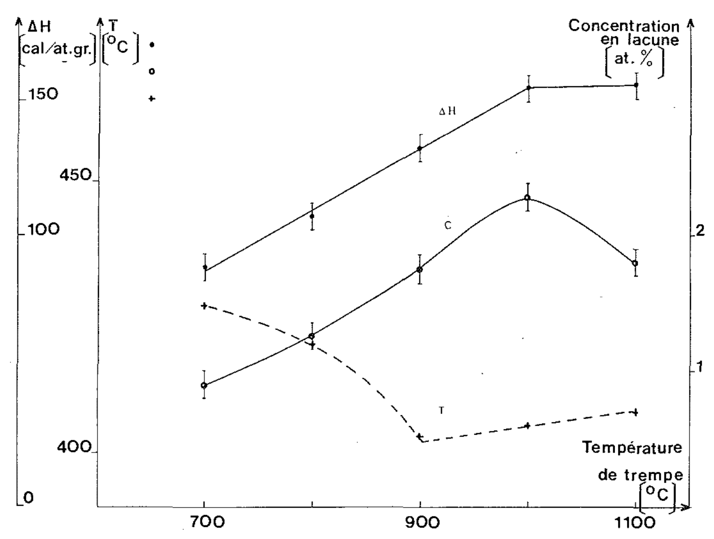


Fig. 2. — Enthalpie d'élimination par atome gramme $Fe_{48,9}Al_{51,1}$.
○, concentration en lacunes; +, température du maximum du pic.

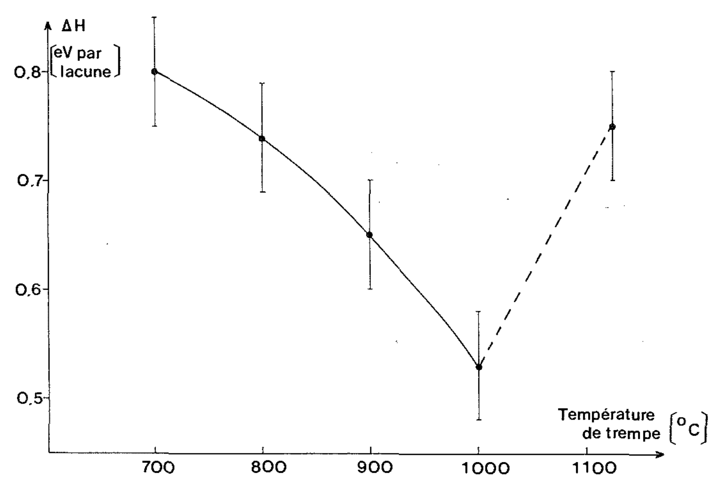


Fig. 3. — Enthalpie d'élimination par lacune : l'incertitude absolue est principalement liée à l'erreur sur la concentration de lacunes, la mesure énergétique étant d'une précision supérieure.

En acceptant ces résultats, le pic exothermique obtenu au chauffage ne correspondrait à aucune mise en ordre de l'alliage.

Pâris et Lesbats ([7]) ont établi les courbes de variation de la concentration en lacunes de ces alliages pris à l'état monocristallin. Pour une même isotherme, cette concentration

croît sensiblement linéairement depuis 45 jusqu'à 51 atomes p. cent Al. Par extrapolation de ces diverses courbes isothermes jusqu'à 52 atomes p. cent Al, nous trouvons les concentrations en lacunes retenues dans nos diverses expériences, en supposant que ces concentrations sont indépendantes de la grosseur de grain (*fig.* 2).

Il est intéressant de remarquer sur la figure 2 que le rebroussement des températures d'élimination des lacunes et le rebroussement des concentrations en lacunes mesurées séparément sur des échantillons différents se situent dans un proche voisinage.

La division de l'énergie totale mesurée au cours du revenu par cette quantité de lacunes, nous conduit aux enthalpies d'élimination d'une lacune (*fig.* 3).

L'exploitation d'une probabilité de Boltzmann pour la formation des lacunes thermiques permet d'atteindre leur énergie d'activation. Par résistivité Rivière ([12]) trouve ainsi $0,77 \pm 0,03$ eV par lacune pour l'alliage à 47 atomes p. cent Al et par dilatométrie Paris ([13]) obtient $0,4 \pm 0,1$ eV pour un alliage à 51 atomes p. cent Al. Les différences entre ces deux dernières valeurs proviennent du fait que les teneurs en Al ne sont pas les mêmes et que les énergies d'activation ont été établies dans des domaines de températures différentes et assez limités. La méthode que nous exposons ici présente l'avantage d'une mesure directe réalisée sur un seul échantillon au cours de plusieurs traitements thermiques.

Nous montrons que l'énergie d'élimination des lacunes décroît en fonction de la température de trempe depuis $0,80 \pm 0,05$ eV par lacune à 700°C jusqu'à $0,53 \pm 0,05$ eV par lacune à 1 000°C. Elle croît à nouveau au-delà de 1 000°C pour atteindre $0,75 \pm 0,05$ eV à 1 100°C.

Cette variation peut s'expliquer par le fait qu'il existe dans ces alliages plusieurs types de lacunes qui sont inégalement réparties sur les sites Fe et les sites Al comme l'ont montré Paris, Lesbats et Levy ([14]) par microscopie ionique à champ. Il en résulte que la variation des populations de lacunes sur les deux types de sites suit une loi complexe en fonction de la température et que les énergies mesurées ne correspondent pas à l'énergie d'un défaut bien défini, mais à une énergie apparente.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) C. Dassarthy et W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc. London*, A 286, 1965, p. 141.
(2) H. C. Meissmer et K. Shubert, *Z. Metall. kde*, 56, 1965, p. 523.
(3) E. Wachtel et J. Maier, *Z. Metall. kde*, 58, 1967, p. 761.
(4) L. Rimlinger, *Thèse Sciences*, Nancy, 1970.
(5) J. Rieu, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 452.
(6) J. Rieu et C. Goux, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 66, 1969, p. 869.
(7) D. Paris et P. Lesbats, *J. Nucl. Mater.*, 69 et 70, 1978, p. 628.
(8) J. P. Rivière et J. Grilhe, *Acta. Met.*, 20, 1972, p. 1275.
(9) J. Rieu, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 89.
(10) P. Moine, *Thèse Poitiers*, 1968.
(11) D. Gratias et M. Condat, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 336.
(12) J. P. Rivière, *Thèse Poitiers*, 1975.
(13) D. Paris, Communication privée.
(14) D. Paris, P. Lesbats et J. Levy, *Scripta. Met.*, 9, 1975, p. 1373.

D. B., M. D. et J. H. : *Laboratoire de Thermodynamique métallurgique et L.A. C.N.R.S. n°* 159, Case officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex;*

P. L. : *École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,* 158, *cours Fauriel,* 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur une nouvelle série de composés de l'étain* II : *les halogéno-isothiocyanates* Sn (NCS) X *avec* X = F, Cl, Br *ou* I. Note (*) de **Zahra Al Oraibi, William Granier, Serge Vilminot** et **Louis Cot,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Une nouvelle série de composés de l'étain II a été isolée : Sn (NCS) X avec X = F, Cl, Br ou I. Ils sont isotypes et appartiennent au groupe d'espace P *n m a* du système orthorhombique ($a \simeq 7{,}8$ Å, $b \simeq 4{,}2$ Å, $c \simeq 13{,}2$ Å).
Ces phases sont isostructurales de SnClF.

A new family of tin II *compounds were prepared:* Sn (NCS) X *with* X = F, Cl, Br *or* I. *They are isostructural and belong to the orthorhombic system, space group* P *n m a, with* $a \simeq 7.8$ Å, $b \simeq 4.2$ Å *and* $c \simeq 13.2$ Å.
Their structures are very similar to that of SnClF.

L'étude de l'environnement de l'étain II dans ses composés halogénés a fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (5)]; elle montre la diminution de l'activité stéréochimique de la paire libre de Sn^{2+} au fur et à mesure que le numéro atomique de l'halogène augmente. Dans cette perspective, il était intéressant d'étudier l'influence de la substitution par un ion pseudo-halogène comme SCN^-.

J. D. Donaldson et B. J. Senior (6) signalaient en 1969 l'existence de phases Sn_2 (NCS) X_3, où X = F, Cl, Br ou I. Ils en précisaient la préparation et le spectre de diffraction X sans étude toutefois sur monocristal. Nous avons repris l'étude systématique du système Sn $(NCS)_2$-SnX_2-solvant (eau ou méthanol). Les seules phases solides en équilibre avec les solutions saturées ont pour formule générale Sn (NCS) X avec X = F, Cl, Br ou I.

Sn (NCS) F est préparé en solution aqueuse à partir d'un mélange de Sn $(NCS)_2$ et SnF_2. Quelques gouttes d'acide fluorhydrique (40 %) sont ajoutées pour éviter l'hydrolyse de l'étain. Le composé cristallise par évaporation de la solution sous forme de fines aiguilles légèrement colorées en rose. Le thiocyanate d'étain II a été préparé selon la méthode de B. R. Chamberlain et W. Moser (7).

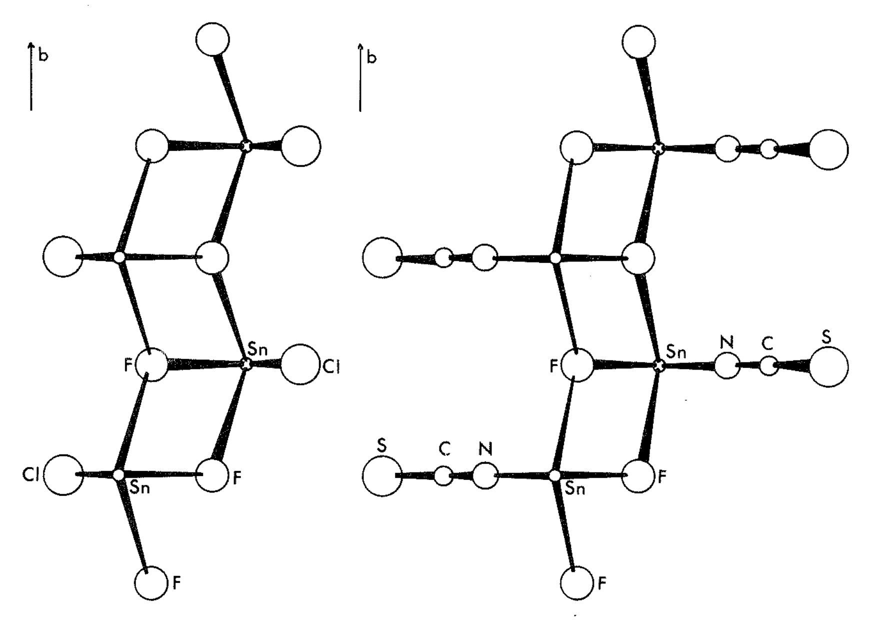
Les composés Sn (NCS) X (X = Cl, Br, I) sont préparés par solubilisation dans le méthanol des sels simples Sn $(NCS)_2$ et $SnCl_2$, $SnBr_2$ ou SnI_2. Sn (NCS) Cl et Sn (NCS) Br cristallisent sous forme d'aiguilles légèrement colorées en jaune. Le composé de l'iode est légèrement rouge.

Le dosage des éléments confirme les formules avancées (tableau I).

TABLEAU I

Dosages

% F		% Cl		% Br		% C		% N		% Sn	
Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
					Sn (NCS) F						
9,7	9,55	–	–	–		6,13	6,05	7,15	7,10	60,65	60,10
					Sn (NCS) Cl						
–	–	16,70	16,68	–		5,60	5,54	6,60	6,40	55,90	55,60
					Sn (NCS) Br						
–	–	–	–	31,10	31,09	4,67	4,61	5,40	5,30	46,20	45,50
					Sn (NCS) I						
–	–	–	–	–		3,95	3,91	4,61	4,60	39,09	39,00



Double chaîne $(SnClF)_n$ et chaîne $[Sn(NCS)F]_n$ dans la direction de l'axe *b*.

L'étude sur monocristal en chambre de Weissemberg montre que Sn (NCS) F cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace P *n m a* ou P *n* 2_1 *a*, avec les paramètres indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Paramètres cristallographiques

	Sn (NCS) F	Sn (NCS) Cl	Sn (NCS) Br	Sn (NCS) I
a (Å)	7,634 (1)	7,698 (1)	7,758 (1)	8,016 (1)
b (Å)	4,347 (3)	4,163 (3)	4,244 (3)	4,396 (3)
c (Å)	12,070 (2)	13,355 (3)	13,660 (3)	14,262 (4)
V ($Å^3$)	400,5 (4)	427,98 (4)	449,7 (5)	502,5 (6)
z	4	4	4	4
ρ mesurée (g/cm^3)	3,23 (2)	3,25 (2)	3,76 (3)	3,98 (3)
ρ calculée (g/cm^3)	3,246 (3)	3,260 (3)	3,790 (4)	4,010 (4)

La détermination de la structure ([8]) nous a conduits à ne retenir que le groupe P *n m a* (coefficient final de reliabilité R = 0,046). Elle est très voisine de celle de SnClF. Alors que dans SnClF, Sn est entouré de trois atomes de fluor et d'un atome de chlore, dans Sn (NCS) F, Sn est lié à 3 atomes de fluor et à l'atome d'azote du groupement NCS (distance Sn-N = 2,24 Å), ce qui justifie pleinement la formulation Sn (NCS) F et non Sn (SCN) F ainsi que le terme d'isothiocyanate et non de thiocyanate donné à la série (*fig.*).

Les autres halogénoisothiocyanates de Sn II sont isotypes de Sn (NCS) F (ou de SnClF ou $SnCl_2$) de symétrie orthorhombique et de groupe d'espace P *n m a*.

Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau II.

Les spectres de diffraction de rayons X correspondent exactement à ceux attribués par Donaldson et Senior ([6]) aux phases que ces auteurs ont isolées et qu'ils formulent $Sn_2(NCS)X_3$.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés dans le domaine de 4 000 à 200 cm^{-1}.

Connaissant l'attribution des bandes infrarouges pour KSCN [([9]), ([10])] nous avons pu effectuer une attribution correspondante pour les phases Sn (NCS) X :

ν_1 (C-S) : 815 (f) et 790 (f) cm^{-1};

ν_2 (NCS) : 480 (m), 465 (m) et 459 (m) cm^{-1};

ν_3 (C-N) : 2090 (F) cm^{-1}.

Les fréquences d'absorption de Sn-F et Sn-Cl se situent respectivement à 350 et 225 cm^{-1}; les vibrations correspondant à Sn-Br, Sn-I se situent en dessous de 200 cm^{-1}.

Une étude par ATD et ATG montre que les phases Sn (NCS) X se décomposent, sans fondre, respectivement à 210, 150, 170 et 50°C pour X = F, Cl, Br et I.

En conclusion, aucune phase de composition différente de Sn (NCS) X (avec X = F, Cl, Br ou I) n'a pu être mise en évidence, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique de l'entité NCS ($V_{SnClF} = 271$ Å^3 et $V_{Sn(NCS)F} = 400$ Å^3), ainsi que de la nature des liaisons créées autour de ce groupement. Ces sels sont isotypes de SnClF, dans le type structural $PbCl_2$, ainsi que de $SnCl_2$ et $SnBr_2$, mais non de SnI_2.

Nous pouvons en conclure que dans la série Sn (NCS) X, où X = F, Cl, Br et I, l'entité NCS joue le même rôle que le chlore et le brome.

Cette analogie de comportement ne se retrouve pas pour $Sn(NCS)_2$, qui n'est pas isotype de $SnCl_2$ et de $SnBr_2$, probablement à cause du volume élémentaire de $Sn(NCS)_2$ et de la nature des liaisons dues au groupement NCS.

(*) Séance du 16 octobre 1978.

([1]) J. D. Donaldson, D. R. Lauglin et O. C. Puxley, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, p. 865-868.
([2]) S. Vilminot, W. Granier et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 35.
([3]) S. Vilminot, W. Granier, Z. Al Oraibi et L. Cot, *Acta Cryst.*, 1978 (à paraître).
([4]) C. Geneys, S. Vilminot et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 3199-3202.
([5]) C. Geneys et S. Vilminot, *Rev. Chem. Min.*, 14, 1977, p. 395-401.
([6]) J. Donaldson et B. J. Senior, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 2358-2360.
([7]) B. R. Chamberlain et W. Moser, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 354.
([8]) W. Granier, S. Vilminot, Z. Al Oraibi et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 34, 1978 (à paraître).
([9]) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1234.
([10]) L. H. Jones, *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 409.
([11]) K. Sahl et J. Zemann, *Naturwissenschaften*, 48, 1961, p. 641.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée, Chimie des Matériaux,
(Équipe de l'E.R.A. n° 314), École nationale supérieure de Chimie,
8, *rue École-Normale*, 34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Perturbations dues aux diffusions Raman et Rayleigh en spectrofluorimétrie; application de la méthode d'excitation synchrone au dosage du phénol dans l'eau.* Note (*) de **Jean-Claude André, Michel Bouchy** et **Marie-Laure Viriot,** transmise par M. Jean Barriol.

La détection et la mesure de traces de produits fluorescents peuvent être limitées à la fois par de la lumière parasite émise au voisinage de la longueur d'onde d'excitation (diffusion Rayleigh) et par la lumière de diffusion Raman. C'est le cas en particulier de produits dérivés du benzène, comme le phénol pris comme exemple type. L'utilisation de la méthode d'excitation synchrone réduit les effets parasites (défilement simultané des longueurs d'onde d'excitation et d'analyse du spectrofluorimètre en maintenant entre elles un écart constant c). Dans certaines conditions, présentées ici, on augmente notablement la sensibilité et la sélectivité de la mesure.

Detection and concentration measurement of traces of fluorescent substances can be limited by both scattering at excitation wavelength (Rayleigh scattering) and by Raman scattering lights. This occurs for some derivatives of benzene, like phenol. The use of synchronous excitation method (simultaneously scanning both excitation and emission wavelengths with constant step c between them) can, in some cases, increase sensitivity and selectivity.

La technique classique de dosage d'un composé fluorescent par fluorimétrie consiste à mesurer l'intensité de fluorescence I_F émise à longueurs d'onde d'excitation λ_e et d'analyse λ_a fixes. Les performances des fluorimètres ne sont alors pas limitées par les parties optiques ou électroniques des appareils mais par le masquage aux faibles concentrations de produit de l'émission de fluorescence par la lumière des diffusions Rayleigh et Raman du solvant. Un tel effet est visualisé sur la figure 1 *a* dans le cas du phénol.

Nous avons montré que la méthode d'excitation synchrone, introduite par Lloyd pour l'analyse qualitative ([1]) consistant en une mesure spectrofluorimétrique, où l'on fait varier simultanément λ_e et λ_a en maintenant entre elles un pas constant c, permettait, lorsque la mesure n'était perturbée que par la lumière diffusée au voisinage de λ_e, une amélioration appréciable de la sensibilité et de la sélectivité [([2]), ([3])].

Or, dans certains cas, la mesure peut être également perturbée par la diffusion Raman; c'est ce qui se passe pour des analyses spectrofluorimétriques de composés comme le phénol ou le benzène [pollution des eaux ([4])], certains médicaments ou certaines drogues [([5]), ([6])]. Nous montrons ici que la technique d'excitation synchrone peut encore améliorer la mesure dans de telles conditions et nous avons pris l'exemple du dosage du phénol dans l'eau comme exemple type.

1. Description de la méthode. Problème posé par l'effet Raman. — Pour visualiser qualitativement le problème ([7]) posé par l'effet perturbateur de l'effet Raman, nous avons représenté sur les figures 2 *a* (cas de l'eau pure) et 2 *b* (cas d'une solution de phénol 70.10^{-9} dans l'eau) plusieurs spectres d'émission réalisés à différentes longueurs d'ondes d'excitation λ_e.

Ces figures se présentent comme des représentations tridimensionnelles de l'intensité détectée I_F (en unités arbitraires) en fonction des longueurs d'onde d'excitation λ_e et d'analyse λ_a. Chacun des spectres d'émission tracés se présente comme la coupe de la surface $I_F(\lambda_e, \lambda_a)$ par un plan $\lambda_c = \text{Cte}$. Un spectre d'excitation se présenterait comme la coupe par un plan $\lambda_a = \text{Cte}$ et un spectre d'excitation synchrone est la coupe par un plan $\lambda_a = \lambda_e + c$, parallèle à l'axe 1 ($\lambda_a = \lambda_e$), c désignant le pas maintenu constant entre λ_a et λ_e.

On remarquera sur la figure 2 *a* que le maximum de la raie Rayleigh se déplace selon l'axe 1 correspondant à $\lambda_a = \lambda_e$. La raie Raman, par contre, est décalée vers les grandes longueurs

d'onde et le maximum s'écarte progressivement de l'axe 1 (on a en effet un écart constant entre les inverses des longueurs d'onde Rayleigh et Raman).

On observe sur la figure 2 *b* (cas du phénol dans l'eau) que le spectre d'excitation synchrone (en trait gras) fait apparaître la fluorescence mais non la diffusion Rayleigh. En principe, il paraît raisonnable de choisir comme pas constant *c* l'écart entre longueur d'onde d'analyse et longueur d'onde d'excitation qui conduit à la valeur maximale de l'intensité I_F soit 23 nm (cas représenté sur la figure).

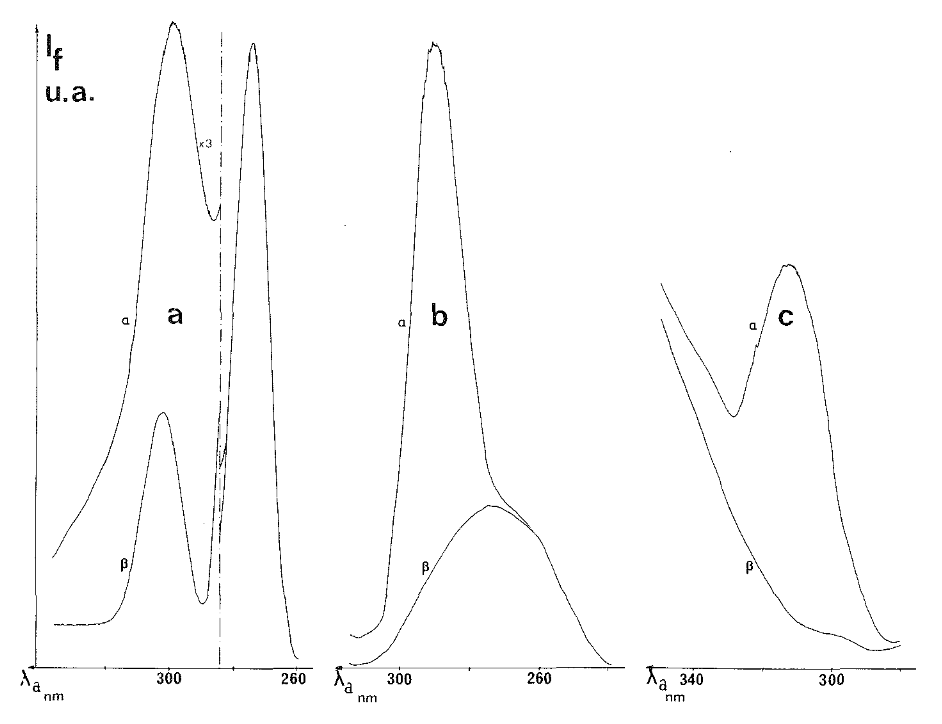


Fig. 1. — Spectre de fluorescence du phénol. α, phénol en solution dans l'eau bipermutée; β, solvant : eau bipermutée; largeur des fentes : 10 nm à l'excitation et à l'analyse; (*a*) spectre d'émission : excitation à 270 nm; (phénol) = 70.10⁻⁹; (*b*) spectre d'excitation synchrone $c = 15$ nm; (phénol) = 30.10^{-9}; (*c*) spectre d'excitation synchrone $c = 42$ nm; (phénol) = 30.10^{-9}.

Cependant, le choix de cette valeur du pas *c* conduit à capter l'émission Raman. Ceci est visualisé sur la figure 2 *a* (cas de l'eau pure) où on a représenté en trait gras le même spectre d'excitation synchrone : l'intersection du plan $\lambda_a = \lambda_e + 23$ avec la surface $I_F(\lambda_a, \lambda_e)$ donne le spectre d'excitation synchrone et on constate que ce plan traverse l'émission Raman alors qu'il reste parallèle à l'émission Rayleigh.

L'emploi de la technique d'excitation synchrone élimine donc les effets parasites dus à l'effet de la diffusion Rayleigh, mais conserve partiellement les effets perturbateurs dus à la diffusion Raman.

Le problème se pose alors de déterminer s'il existe des valeurs de *c* plus adaptées qui diminuent cet effet perturbateur.

2. Recherche du pas c optimal. — A partir des résultats présentés sur la figure 2 *a* on peut montrer que le pas constant doit prendre une valeur faible (8 à 15 nm) ou grande (> 40 nm) pour éliminer l'effet Raman.

Ces deux conditions expérimentales sont illustrées par les figures 1 *b* (pas de 15 nm, largeur spectrale de 8 nm) et 1 *c* (pas de 42 nm, largeur spectrale de 10 nm). En principe la largeur spectrale optimale est de $c/2$ [(2), (3)]; nous avons choisi ici les valeurs disponibles sur l'appareil qui soient les plus voisines des valeurs optimales.

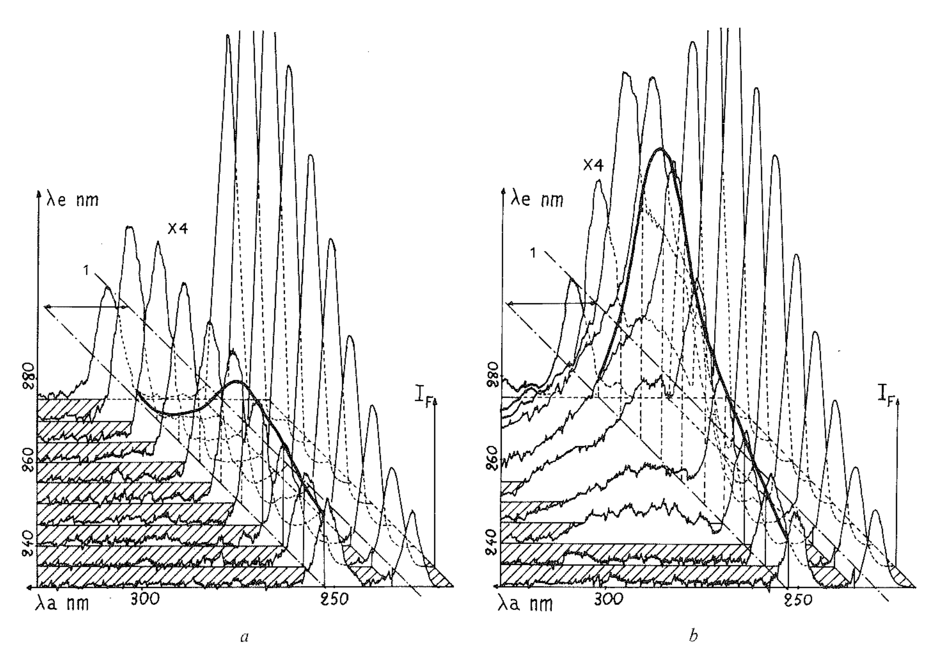


Fig. 2. — Visualisation de la méthode d'excitation synchrone. Application au dosage du phénol lorsque la mesure est perturbée par les lumières parasites d'excitation et de diffusion Raman. Largeur des fentes : 4 nm à l'excitation et à l'analyse; ——— traits gras : coupe réalisée pour $c = 23$ nm; (*a*) eau bipermutée; (*b*) solution aqueuse du phénol à 70.10^{-9}.

Comme précédemment décrit (3), la concentration limite mesurable est liée à la hauteur du signal, à la pente de la ligne de base et au bruit de fond; la réduction de la pente de la raie Raman permet d'atteindre une concentration limite mesurable environ 5 fois plus faible (5.10^{-9}) par l'emploi de la technique à excitation synchrone. Cette valeur limite est du même ordre dans les deux cas choisis (pas de 15 et 42 nm). L'emploi d'un pas faible qui améliore la sélectivité est alors préférable (largeur à mi-hauteur de 10 nm pour $c = 15$ nm; de 20 nm pour $c = 42$ nm).

Conclusion. — La limite de détection de traces par fluorimétrie est due à la présence de la diffusion Rayleigh par le solvant. La technique d'excitation synchrone permet d'isoler la fluorescence de la diffusion Rayleigh et augmente notablement la sensibilité des mesures fluorimétriques.

La diffusion Raman peut constituer également une limite à la sensibilité des mesures fluorimétriques; nous montrons, à l'aide de l'exemple expérimental du phénol dans l'eau

que la technique d'excitation synchrone ne permet pas d'éliminer complètement la perturbation due à l'effet Raman mais que le choix de conditions convenables permet cependant une augmentation importante de la sensibilité par rapport à la technique classique.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) J. B. F. LLOYD, *Nature Physical Science*, 231, 1971, p. 64; J. B. F. LLOYD, *J. Forensic Sc. Soc.*, 11, (2), 1971, p. 83; 11, (3), 1971, p. 153; 11, (4), 1971, p. 135; J. B. F. LLOYD et J. W. EVETT, *Anal. Chem.*, 49, 1977, p. 1710.

(2) J. C. ANDRÉ, M. BOUCHY, Ph. BAUDOT et M. NICLAUSE, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 667.

(3) J. C. ANDRÉ, M. BOUCHY, Ph. BAUDOT et M. NICLAUSE, *Anal. Chem. Acta*, 92, 1977, p. 369.

(4) J. W. BRIDGES, P. J. CREAVEN et R. T. WILLIAMS, *Biochem. J.*, 96, 1965, p. 872.

(5) J. C. ANDRÉ, Ph. BAUDOT et M. NICLAUSE, *Clin. Chim. Acta*, 76, 1977, p. 55.

(6) S. UDENFRIEND, *Fluorescence Assay in Biology and Medicine*, Academic Press, New York, N. Y., 1962.

(7) Essais réalisés sur un spectrofluorimètre "J. Y. 3, Jobin et Yvon, Instruments S. A."

I.N.P.L., Laboratoire de Chimie générale, E.R.A. n° 136 du C.N.R.S.,
1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibre de phases dans le système* Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3.

Note (*) de **Hildegard Kerner-Czeskleba**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude en fonction de la pression d'oxygène du système Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3 à 1 473 K a permis d'obtenir des composés définis nouveaux où le molybdène est aux degrés d'oxydation IV, V et VI. La comparaison des pressions d'oxygène limite inférieure d'existence des composés préparés à celles des oxydes MoO_2 et MoO_3 montre que Nd^{3+} stabilise les degrés IV et VI du molybdène vers les faibles pressions d'oxygène.

The investigation at 1 473 K *of the* Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3 *system as a function of the oxygen partial pressure shows formation of definite compounds with molybdenum in oxidation states IV, V and VI. The lower limits of the oxygen partial pressures at which these compounds exist are compared with those of* MoO_2 *and* MoO_3 *oxides, indicating that* Nd^{3+} *stabilizes oxidation states IV and VI of molybdenum against reduction.*

Ce travail s'inscrit dans l'étude des équilibres de phases dans les systèmes Ln_2O_3-MoO_2-MoO_3 (Ln = lanthanides) grâce à la technique de traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Les résultats publiés pour le rapport Ln/Mo = 2/1 ont mis en évidence :

1° le rôle de la pression d'oxygène dans la formation et la stabilité des phases Ln_2MoO_5, $Ln_{12}Mo_6O_{35}$ et Ln_2MoO_6 observées pour cette composition;

2° le rôle déterminant de l'élément lanthanidique dans la stabilité des degrés d'oxydation IV, V + VI et VI vers les faibles pressions d'oxygène [(1), (2)].

La présente Note donne les relations de phases dans le système ternaire Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3. Les résultats expérimentaux indiquent en particulier la formation de nouvelles phases de molybdène VI dans la partie du diagramme riche en Nd_2O_3 et la formation d'un nouveau composé de molybdène V pour un rapport Ln/Mo voisin de 3/1.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les méthodes de préparation et d'analyse ont été décrites antérieurement (1). Des mélanges en proportions variables de Nd_2O_3 et Mo sont comprimés et frittés plusieurs jours à 1 473 K sous des pressions partielles d'oxygène fixées à l'aide d'un mélange contrôlé de CO_2 et H_2. Comme avec les systèmes comprenant les oxydes de terres rares l'équilibre est souvent très lent à s'établir, tous les produits ont été broyés après chaque traitement thermique et frittés plusieurs fois à la même pression. D'autre part, nous avons observé que l'équilibre est atteint plus rapidement, oxydant des mélanges de Nd_2O_3 et Mo que réduisant les mélanges $Nd_2O_3 + MoO_3$. De plus, le choix de Mo comme produit de départ permettait d'éviter toute perte par volatilisation.

Les phases en équilibre dans les produits obtenus après réaction sont identifiées par diffraction des rayons X. Le degré d'oxydation du néodyme reste 3 et le degré d'oxydation du molybdène à l'équilibre est déterminé par thermogravimétrie à 550°C qui conduit pour toutes les proportions Nd/Mo au molybdène VI.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION. — Le diagramme de phases isotherme à 1 473 K est représenté sur la figure. Nd_2O_3 est stable dans tout le domaine de pressions appliquées (allant jusqu'à 10^{-13} atm). Aucune variation de composition n'a été observée. Plusieurs composés définis sont observés sur le binaire Nd_2O_3-MoO_3. Pour la composition $Nd_2O_3/MoO_3 = 3/1$, il se forme une phase rhomboédrique, Nd_6MoO_{12}, isotype de Ln_6UO_{12}

(Ln = Y, La et Pr à Ln) que Aitken et coll. avait appelée rhomboédrique de type 1 ([3]), et isotype des tungstates de lanthanides lourds, Ln_6WO_{12} (Ln = Dy à Ln, et Y) [([3]), ([4])]; par contre, le tungstate de néodyme Nd_6WO_{12} a une structure pseudo-quadratique ([5]).

La limite inférieure d'existence de la phase rhomboédrique Nd_6MoO_{12} est $10^{-10,35}$ atm. C'est l'oxyde ternaire de molybdène VI le plus stable vis-à-vis de la réduction que nous avons observé. Dans l'oxyde binaire MoO_2, le molybdène tétravalent n'est stable vis-à-vis de la réduction que jusqu'à $\sim 10^{-11,5}$ atm. Les homologues tungstiques Ln_6WO_{12} sont certaine-

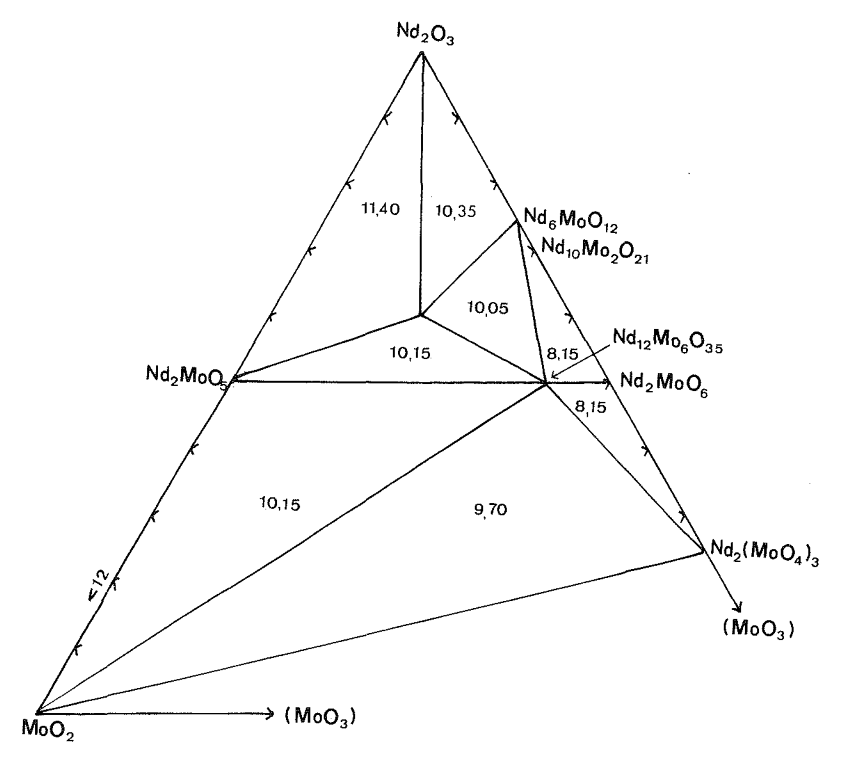


Diagramme des phases du système Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3 à 1 473 K.
Les nombres indiquent la valeur de $-\log(pO_2\ \text{atm})$.

ment encore plus stables vis-à-vis de la réduction. En effet, des mesures de résistivité en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le système Y_2O_3-WO_3, indiquent que le système n'est complètement stœchiométrique en oxygène qu'à des pressions très faibles ([6]).

Les paramètres de Nd_6MoO_{12} dans le système hexagonal sont : $a = 10,27$ Å et $c = 9,62$ Å. Une phase isotype rhomboédrique a également été observée dans les autres systèmes Ln_2O_3-MoO_2-MoO_3 (Ln = lanthanides légers) étudiés. Leurs diffractogrammes-X et paramètres précis seront publiés séparément. La comparaison du diffractogramme-X de Nd_6MoO_{12} et Sm_6MoO_{12} avec les résultats publiés par F. P. Alekseev et coll. ([7]) pour les compositions 9 Nd_2O_3-4 MoO_3 et 9 Sm_2O_3-4 MoO_3 suggère qu'il s'agit du même composé. A 1 200°C nous n'avons pas observé le composé cubique Nd_6MoO_{12} rapporté par Fournier et coll. ([8]).

Par contre, pour la composition $Nd_2O_3/MoO_3 = 5/2$, on observe la formation d'un composé de formule $Nd_{10}Mo_2O_{21}$, dont la limite inférieure d'existence est $\sim 10^{-9,80}$ atm. Un composé de cette formule n'a pas été décrit jusqu'à présent.

Le diffractogramme-X montre les raies intenses de type C-Ln_2O_3 et une indexation en cubique donnerait un paramètre $a = 11,048$ Å, en fait très proche du paramètre 11,04 Å indiqué pour Nd_6MoO_{12} [8].

Cependant, une résolution pas à pas montre que la raie c. f. c. 111 n'est pas dédoublée mais que les raies 200, 220 et 311 sont multiples, ce qui indique une symétrie quadratique ou orthorhombique. En fait, $Nd_{10}Mo_2O_{21}$ a pu être indexé dans une maille pseudo-quadratique par isotypie avec $Ho_{10}W_2O_{21}$ et les autres tungstates de lanthanide qui se forment pour cette composition (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Y).

Pour des compositions Nd_2O_3/MoO_3 comprises entre 5/2 et 1/1 nous n'avons pas observé jusqu'ici de molybdate homologue au point de vue formule des tungstates $Ln_{14}W_4O_{33}$. Les diffractogrammes-X des produits correspondant à ces compositions sont la superposition de Nd_2MoO_6 et $Nd_{10}Mo_2O_{21}$.

Nd_2MoO_6 et $Nd_2(MoO_4)_3$qui se forment pour un rapport $Nd_2O_3/MoO_3 = 1/1$ et 1/3 sont stables jusqu'à $10^{-8,15}$ atm, leurs structures sont bien établies [[9], [10]].

Sur le pseudo-binaire Nd_2MoO_5-Nd_2MoO_6, il se forme un composé de molybdène V et VI, $Nd_{12}Mo_6O_{35}$, stable entre $10^{-8,15}$ et $10^{-10,15}$ atm. Pour les caractéristiques structurales, *voir* [2].

Pour des pressions d'oxygène inférieures ou égales à $10^{-10,35}$ atm, on observe la formation d'un nouveau composé de molybdène V correspondant à un rapport Ln/Mo environ 3/1 et à la formule $Nd_6Mo_2O_{14}$. Un composé analogue se forme aussi dans les systèmes avec La et Sm. Le rapport métal/oxygène, 4/7, serait identique à celui de la phase rhomboédrique $Nd_{10}Mo_2O_{21}$. Cependant, le diffractogramme-X ne se rattache à aucun des composés préparés jusqu'ici. Une indexation possible dans le système hexagonal donne $a \sim 7,54$ Å et $c \sim 18,65$ Å.

Pour des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-11} atm, les isobares se placent sur le pseudo-binaire Nd_2MoO_5-MoO_2. Les relations de phases sont complexes et les composés formés ne sont pas indiqués sur le diagramme de la figure.

Cependant, nous observons la formation d'une phase de type scheelite, $Nd_2Mo_3O_9$ ($a = 5,27$ Å et $c = 11,67$ Å) et $Nd_2Mo_2O_7$ qui ne se forme que pour des pressions inférieures à 10^{-12} atm.

Conclusion. — Deux phases nouvelles de néodyme et molybdène VI, $Nd_{12}MoO_6$ et $Nd_{10}Mo_2O_{21}$ ont pu être isolées et caractérisées. Elles présentent une très grande stabilité vers les faibles pressions d'oxygène, ce qui confirme l'observation que l'ion de terres rares stabilise le degré VI du molybdène.

Le composé de molybdène IV, Nd_2MoO_5, ne se forme qu'à partir de $10^{-10,15}$. $Nd_2Mo_2O_7$ n'existe que pour des pressions inférieures à 10^{-12} atm, où MoO_2 est déjà réduit en Mo. Le degré IV du molybdène est donc aussi très stable vis-à-vis de la réduction.

Les résultats observés dans le système Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3 seront comparés avec ceux obtenus pour les autres lanthanides, ce qui permettra d'établir une certaine systématique dans les conditions de stabilité et la cristallochimie des composés formés.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) H. Kerner-Czeskleba et G. Tourne, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 271.
(2) H. Kerner-Czeskleba et B. Cros, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 947.

([3]) E. A. Aitken, S. F. Bartram et E. F. Juenke, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 949.
([4]) S. F. Bartram, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 749.
([5]) G. J. McCarthy, R. D. Fischer, G. G. Johnson et C. E. Gooden, *N.B.S. Publication*, 364, 1972, p. 399.
([6]) H. J. Borchardt, *Inorg. Chem.*, 1, 1963, p. 170.
([7]) F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koshcheev et M. V. Mokhosoev, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, 1969, p. 2954.
([8]) J. P. Fournier, J. Fournier et R. Kohlmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4277.
([9]) K. Nassau, J. W. Shiever et E. T. Keve, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 411.
([10]) L. H. Brixner, A. W. Sleight et M. S. Licis, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 186 et 247.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études sur l'alkylation de nitrobenzène par le cyclopropane* (1). Note (*) de **Iradj Partchamazad, Morteza Khosrovi** et **Myriam Fakhraï,** présentée par M. Georges Champetier.

Selon les conditions expérimentales, l'alkylation du nitrobenzène par le cyclopropane donne l'isopropyl-3-nitro-1-benzène (m_i) ou l'isopropyl-4-nitro-1-benzène. La formation d'isomère p_i pourrait être attribuée à l'attaque électrophile du cyclopropane protoné avant sa transformation en cations classiques.

Alkylation of nitrobenzene by cyclopropane gives 3-isopropyl-1-nitrobenzene (m_i) or 4-isopropyl-1-nitrobenzene (p_i) according to the experimental conditions. The formation of isomer p_i may be attributed to the electrophilic attack of protonated cyclopropane before its transformation into classical cations.

Malgré les quelques études théoriques récentes sur la stabilité de l'espèce alcoylante donnée par le cyclopropane [(2), (3)], la nature exacte et les propriétés chimiques de cette espèce ne sont pas encore élucidées. Dans le cadre de nos Notes précédentes, nous avons entrepris des études comparatives sur les sélectivités observées lors de l'alkylation des aromatiques (le benzène, le *p*-xylène et le chlorobenzène) par le cyclopropane et par le propène (5). Dans cette étude nous mettons en évidence l'influence du groupement NO_2 substitué au noyau benzénique sur l'orientation de l'alcoylation. On constate que la présence de groupement NO_2 diminue considérablement la vitesse de l'alkylation induite soit par le propène, soit par le cyclopropane. Parfois le rendement d'alkylation est tellement faible que l'analyse des isomères obtenus laisse à désirer. Dans ce cas, nous concentrons le mélange réactionnel par distillation sous vide. Dans les conditions précisées dans la partie expérimentale, les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II qui ne regroupent que les expériences caractéristiques et significatives.

TABLEAU I

	$C_6H_5NO_2$ (cm³)	Catalyseur (cm³)	(g)	Température (°C)	C_3H_6 ([a])	o_i	m_i	p_i	o_n, m_n, p_n
1.....	100	H_2SO_4	5	30	Olé.	–	+	–	–
2.....	100	H_2SO_4	10	80	Olé.	–	+	trace	–
3.....	100	H_2SO_4	5-10	30	Cyclo.	–	–	–	–
4.....	100	H_2SO_4	10	80	Cyclo.	–	+	–	–
5.....	100	$AlCl_3$	1	30	Cyclo.	–	–	–	–
6.....	100	$AlCl_3$	1	80	Cyclo.	–	+	–	–
7.....	100	$AlCl_3$	2,5	80	Cyclo.	–	+	trace	–

([a]) Olé., propène; Cyclo., cyclopropane.

Aux températures relativement basses, de 0 à 40°C, on n'observe aucune alkylation par le cyclopropane, que ce soit en présence d'acide sulfurique ou bien de chlorure d'aluminium anhydre. Mais dans ces conditions, l'alkylation à l'aide du propène donne le composé m_i (7). Cependant à 80°C, l'alkylation par le cyclopropane donne uniquement l'isomère m_i, tandis qu'avec le propène on détecte, en plus, une trace de composé p_i.

L'utilisation du nitrométhane comme solvant empêche l'alkylation et favorise considérablement la formation du sulfate de *n*-propyle. En utilisant CCl_4 comme solvant, à raison d'une mole pour 0,1 M de nitrobenzène en présence d'acide sulfurique (98 %), le cyclopropane donne l'isomère p_i seul (essai n° 3, tableau II). Mais le propène, dans ces conditions, produit uniquement le composé m_i. A des températures relativement élevées (essais n°s 2, 4 et 5, tableau II), l'alkylation par le cyclopropane, ou par le propène, donne du m_i et une trace de composé p_i. Ces résultats et nos résultats récemment publiés ([5]) pourront nous conduire vers l'hypothèse suivante : dans les conditions expérimentales précisées dans cette Note, il semble que les espèces alcoylantes responsables de l'attaque électrophile ne sont toujours pas les mêmes dans les cas du cyclopropane et du propène. En effet, dans

	$C_6H_5NO_2$ (mole)	Solvant (mole)	H_2SO_4 (cm³)	Température (°C)	C_3H_6	c_i	m_i	p_i	o_n, m_n, p_n
1.	0,1	CCl_4 1	2-10,5	30	Olé.	–	+	–	–
2.	0,1	CCl_4 1	10,5	reflux	Olé.	–	+	trace	–
3.	0,1	CCl_4 1	2-10,5	30	Cyclo.	–	–	+	–
4.	0,1	CCl_4 1	10,5	80	Cyclo.	–	+	trace	–
5.	0,1	CCl_4 1	10,5	reflux	Cyclo.	–	+	trace	–
6.	0,1	CH_3NO_2 1	2-10,5	30-reflux	Cyclo.	–	–	–	–

CCl_4 à température ordinaire, pour la formation de composé p_i, le cyclopropane protoné lui-même pourrait participer à la première étape de l'attaque électrophile [voie (II)]. Nous ne pouvons donc pas confirmer d'une façon générale la transformation de cyclopropane protoné en cations classiques (*n*-propyle et isopropyle) avant l'attaque électrophile, comme l'ont proposé ([6]) V. A. Isodorov et coll. [voie (I)]. En augmentant la température, la transformation citée ci-dessus est comparativement plus rapide et par conséquent les différentes espèces alcoylantes interviennent dans l'attaque électrophile. En outre, il est évident que les natures et les distributions des isomères obtenus par les voies (I) et (II) pourront être différentes; on observe alors pratiquement les résultats globaux venant des voies (I) et (II).

* La nature exacte de cyclopropane protoné n'est pas considérée ici et il est représenté symboliquement.

L'alkylation compétitive d'un mélange équimolaire de benzène et de nitrobenzène montre que les dérivés propylés du benzène se produisent uniquement. En outre, l'utilisation de nitrobenzène défavorise la formation de *n*-propylbenzène et, de plus, diminue la vitesse relative de l'alkylation du benzène en comparaison avec le cas du benzène seul.

Pour établir une comparaison, les proportions des différents isomères nitrés de *n*-propylbenzène et de cumène lors des nitrations des hydrocarbures correspondants sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

Hydrocarbure	Ortho	Méta	Para
$n\text{-}C_3H_7-C_6H_5$	43	4	53
$i\text{-}C_3H_7-C_6H_5$	26	5	69

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — En suivant la méthode expérimentale antérieurement décrite [4], nous faisons barboter lentement du cyclopropane dans un mélange de nitrobenzène (avec ou sans solvant) et d'une quantité déterminée de catalyseur. Le mélange obtenu contenant les différents isomères a été soumis à une distillation sous vide pour chasser une grande partie du nitrobenzène. Les analyses de ces mélanges ont été effectuées par CPV avec des produits de référence obtenus par synthèse et également à l'aide de la spectrographie de RMN. Les temps de rétention de ces isomères, mesurés en minutes par rapport au nitrobenzène (colonne de 3,15 m de long remplie de « Chromosorb W Regular » imprégné de 10 % « Silicon Fluoro QF-1 » isotherme à 165°C; Hélium 34,5 cm^3/mn), sont les suivants :

o_i	o_n	m_i	m_n	p_i	p_n
4,96	7,04	12,64	15,36	16,64	19,36

(*) Séance du 5 juin 1978.
(1) Financé par le Centre de la Recherche scientifique de l'Université de Téhéran.

(2) N. BODOR et M. J. S. DEWAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6685.
(3) L. RADOM, I. A. POPLE, V. BUSS et P. V. R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 311.
(4) M. KHOSROVI, I. PARTCHAMAZAD et M. FAKHRAI, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 2619.
(5) M. KHOSROVI, I. PARTCHAMAZAD et M. FAKHRAI, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 4017.
(6) V. A. ISIDOROV, B. V. STOLYAROV et B. V. IOFFE, *Zh. Org. Khim.*, 12, 1976, p. 331.
(7) Les *o*, *m*, *p*, nitro-*n*-propylbenzènes et les *o*, *m*, *p*, nitro-isopropylbenzènes sont respectivement désignés par o_n, m_n, p_n et o_i, m_i, p_i.

Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences,
P.O. *Box* 314/1811, *Université de Téhéran, Téhéran, Iran.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de (chloro-5 pyridyl-2)-6 (méthyl-4 pipérazinyl-1) carbonyloxy-5 oxo-7 dihydro-6,7 5 H-pyrrolo [3,4-b] pyrazine* (1). Note (*) de **Claude Jeanmart** et **Claude Cotrel,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse de la « Zopiclone » ou (chloro-5 pyridyl-2)-6 (méthyl-4 pipérazinyl-1) carbonyloxy-5 oxo-7 dihydro-6.7 5 H-pyrrolo [3.4-*b*] pyrazine, (n° 27267 R.P.), dérivé de l'imide de l'acide pyrazinedicarboxylique-2.3 a été réalisée. Ce produit présente dans le domaine des tranquillisants et des hypnogènes des propriétés pharmacologiques intéressantes (2).

We have synthesized "Zopiclone" or 6-(5-*chloropyrid*-2-yl)-5-(4-*methylpiperazin*-1-yl) *carbonyloxy*-7-*oxo*-6,7-*dihydro*-5 H-*pyrrolo* [3,4-b] *pyrazine* (27267 R.P.), *a derivative of* 2,3-*pyrazinedicarboxylic acid imide. This compound showed interesting biological properties as an anxiolitic and hypnotic agent* (2).

Dans le cadre de nos recherches ayant pour but de trouver une famille originale de produits possédant des propriétés pharmacologiques analogues à celles des benzodiazépines, des dérivés de l'hydroxy-5 oxo-7 dihydro-6.7 5 H-pyrrolo [3.4-*b*] pyrazine diversement substitués en position 6 ont été préparés. Parmi ceux-ci, la (chloro-5 pyridyl-2)-6 (méthyl-4 pipérazinyl-1) carbonyloxy-5 oxo-7 dihydro-6,7 5 H-pyrrolo [3,4-*b*] pyrazine (n° 27267 R.P.) a été synthétisée selon la méthode représentée par le schéma suivant :

I

II

III

IV « Zopiclone », n° 27267 R.P.

L'acide amique (I) est préparé par condensation de l'amino-2 chloro-5 pyridine [préparée selon F. Friedrich (3)] sur l'anhydride de l'acide pyrazinedicarboxylique-2.3 au reflux de l'acétonitrile; sa cyclisation en imide (II) est effectuée par chauffage à reflux dans l'anhydride acétique.

La réduction de l'imide (II) en (chloro-5 pyridyl-2)-6 hydroxy-5 oxo-7 dihydro-6.7 5 H-pyrrolo [3.4-*b*] pyrazine (III) est effectuée par analogie selon Zen-Ichi Horrii et coll. [4] par le borohydrure de potassium dans du dioxanne contenant 2 % d'eau.

Enfin, la (chloro-5 pyridyl-2)-6 (méthyl-4 pipérazinyl-1) carbonyloxy-5 oxo-7 dihydro-6.7 5 H-pyrrolo [3.4-*b*] pyrazine (n° 27267 R.P.) (IV) est obtenue par condensation de la chlorocarbonyl-1 méthyl-4 pipérazine utilisée sous forme de chlorhydrate [préparé selon H. Morren [5]] avec le dérivé hydroxylé (III) dans le chlorure de méthylène au reflux, en présence de pyridine et de triéthylamine.

Les caractéristiques des produits préparés sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composés	F (°C) (banc Kofler)	Rdt (%)	Infrarouge ν CO (cm^{-1})	R.M.N.-^1H $\delta .10^{-6}$ du proton en 5 du cycle pyrrolo [3, 4-*b*] pyrazine
I.	206-208	92	1 720 (acide) 1 700 (amide)	
II	238	85	1 800+1 730	
III	242	76	1 722	6,85 (doublet J=9 Hz)
IV.	175	62	1 740+1 731 (carbamate) 1 720 (>NCO-cyclique)	7,82

La « Zopiclone » (n° 27267 R.P.) présente des propriétés pharmacologiques intéressantes et l'étude de son activité hypnogène est actuellement largement développée en clinique.

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) « Zopiclone » : dénomination commune internationale (D.C.I.), n° 27267 R.P.

(2) L. JULOU, R. DUCROT, C. GARRET et M. C. BARDONE, *Comptes rendus*, 287, série D, 1978 (à paraître).
(3) F. FRIEDRICH et R. POHLOUDEC-FABINI, *Pharmazie*, 19, 1964, p. 677.
(4) ZEN-ICHI HORRI, CHUZO IWATA et YASUMITSU TAMURA, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2273.
(5) H. MORREN, S. TROLIN, R. DENAYER et E. GRIVSKY, *Bull. Soc. chim. belges*, 59, 1950, p. 228.

Rhône-Poulenc Recherches, Centre Nicolas-Grillet, 94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Compétition* SN_2-*transfert d'électrons* (TE) *lors de l'alcoylation des radicaux-anions aromatiques*. Note (*) de **Jean-Paul Mazaleyrat** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'alcoylation de l'anthracène-lithium par le fluorure d'octyle secondaire a lieu avec 42 % d'inversion et 58 % de racémisation. Lorsque l'agent alcoylant est un sel de *sec.*-octyl-quinuclidinium, l'alcoylation conduit à l'ouverture du cycle. L'ensemble de ces résultats montre que cette réaction implique une dualité de mécanismes SN_2 et TE.

Anthracene-lithium alkylation by sec.-*octyl-fluoride occurs with* 42% *of inversion and* 58% *of racemization. When the alkylating agent is a salt of the* sec.-*octyl-quinuclidinium, alkylation involves the ring opening. These results demonstrate the duality of the reaction path:* SN_2 *and Electron transfer processes.*

L'étude stéréochimique de l'alcoylation de la combinaison anthracène-lithium ($Ar^{\dot{-}}$, Li^+) dans l'éther par des halogénures d'octyle secondaires optiquement actifs a montré que la racémisation liée au mécanisme de transfert d'électrons (TE), généralement admis pour cette réaction ([1]), est accompagnée d'une inversion de la configuration du carbone porteur du groupe partant X ([2]) (schéma 1).

$Ar^{\dot{-}}$, Li^+ + RX → (TE) $AR + LiX + R^{\bullet}$; (SN_2) $LiX + R-Ar^{\bullet}$ → $\xrightarrow[(H_2O)]{Ar^{\dot{-}}}$ **1** (9-H, 9-$CH(CH_3)C_6H_{13}$, 10-H, 10-H dihydroanthracène)

R = $-CH(CH_3)C_6H_{13}$; X = *a*, OMs; *b*, Cl; *c*, Br; *d*, I; *e*, F.

Cette inversion qui, dans le cas du mésylate d'octyle $R-X_a$ est de 25 %, est plus faible pour les halogénures $R-X_{(b-d)}$ et décroît d'autant plus que l'halogénure est plus facilement réductible, l'ordre décroissant de l'inversion de configuration étant Cl > Br > I ([2]).

Nous avons considéré que l'explication la plus probable de ces résultats est la compétition entre les mécanismes TE et SN_2 déjà envisagée par d'autres auteurs ([3]) mais pour laquelle la preuve expérimentale directe est l'inversion de configuration que nous avons rapportée ([2]).

Pour vérifier si la réduction plus difficile de l'agent alcoylant implique effectivement une augmentation relative de la substitution SN_2, nous avons fait agir sur $Ar^{\dot{-}}, Li^+$ le fluorure $R-X_e$ et le toluène-sulfonate d'octyl quinuclidinium **2** car les composés de ce type sont réputés être très difficilement réductibles.

L'alcoylation de l'anthracène-lithium par le fluoro-2 octane ([4]) conduit à l'hydrocarbure **1** avec 42 % d'inversion de configuration, ce qui confirme que, effectivement, l'inversion de configuration augmente lorsque l'agent alcoylant est plus difficilement réductible.

Quant à la réaction de l'anthracène-lithium avec l'ammonium quaternaire **2**, elle ne conduit à l'hydrocarbure **1** qu'à l'état de traces, le produit principal étant l'amine **3** ([6]) résultant de l'ouverture du cycle quinuclidinium par l'attaque d'un des trois carbones en α de l'azote (schéma 2).

$2\,Ar^{\dot{-}} + C_6H_{13}-CH(CH_3)-\overset{+}{N}$(quinuclidinium) (**2**; liaisons *b*, *a*) $\xrightarrow{H_2O}$ $C_6H_{13}-CH(CH_3)-N$(pipéridine)$-CH_2CH_2-$(9,10-dihydroanthracén-9-yl, 10-H, 10-H) (**3**)

Bien qu'il ne soit pas possible d'examiner la stéréochimie de cette réaction, puisque la rupture de la liaison *sec.*-octyl-$\overset{+}{N} \lessdot$ n'a pratiquement pas lieu, ce résultat est aussi en faveur du mécanisme SN_2. En effet, il est connu que par ce mécanisme l'ouverture du cycle quinuclidinique a lieu très facilement ([7]), ce qui est favorisé en plus par le carbone secondaire extracyclique lié à l'azote. Il est connu, en effet, qu'un carbone primaire est généralement plus réactif qu'un carbone secondaire dans les réactions SN_2 ([8]). L'ordre des réactivités serait justement inverse pour le mécanisme TE [([1]), ([9])].

Par conséquent, le fait d'obtenir le composé **3** résultant de la coupure de la liaison $-CH_2-\overset{+}{N} \lessdot$ (coupure *a*) au lieu du composé **1** qui devrait se former par la coupure de la liaison $>CH-\overset{+}{N} \lessdot$ (coupure *b*, schéma 2) montre que l'alcoylation de l'anthracène-lithium par un ammonium quaternaire implique plutôt le mécanisme SN_2 que le mécanisme TE.

En définitive, la forte inversion de configuration observée lors de l'alcoylation par le fluorure d'octyle et la rupture presque exclusive de la liaison $CH_2-\overset{+}{N} \lessdot$ confirme que lorsque le réactif alcoylant devient plus difficilement réductible, l'importance relative du mécanisme SN_2 augmente. Par conséquent nous devons considérer les deux processus TE et SN_2 comme compétitifs.

Un contrôle orbitalaire a été proposé récemment pour rendre compte des divers aspects de la réactivité des radicaux-ions ([10]) mais d'autres résultats sont encore nécessaires pour bien comprendre la compétition SN_2-TE lors des réactions de substitution mettant en œuvre ces entités.

(*) Séance du 2 octobre 1978.

([1]) J. F. GARST, *Acc. Chem. Res.*, 4, 1971, p. 400.

([2]) M. MALISSARD, J. P. MAZALEYRAT et Z. WELVART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6933.

([3]) G. J. HOIJTINK, *Chem. Ing. Tech.*, 35, 1963, p. 333.

([4]) La réaction est réalisée en utilisant le R (−) fluoro-2 octane α_D^{20} − 9,48 (net), pureté optique de 95 % ([5]). Le produit **1** de configuration S (−) $[\alpha]_{579}^{25}$ − 13,70° (*c* 19,3, C_6H_6) est isolé et purifié (Rdt 35 %) selon le procédé déjà décrit ([2]). Ceci correspond à 42 % d'inversion (et 58 % de racémisation) en admettant ([2]) $[\alpha]_{579}^{25}$ − 34° pour le composé **1**, S optiquement pur.

([5]) J. SAN FILIPPO, Jr. et L. J. ROMANO, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 1514.

([6]) Le toluène sulfonate d'octyl-quinuclidinium (F 150-153°) est préparé par action du tosylate d'octyl-2 sur la quinuclidine au reflux du benzène. La réaction avec l'anthracène-lithium a été effectuée à la température ambiante. L'analyse centésimale, les spectres de masse et H[1]RMN sont en accord avec la structure **3** du produit.

([7]) J. ANGEL, R. MICHELOT et B. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 557.

([8]) J. MARCH, *Advanced Organic Chemistry, Reaction Mechanisms and Structure*, McGraw Hill, New York, p. 281 et références citées.

([9]) J. F. GARST et C. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 1520.

([10]) L. L. EBERSON, Z. BLUM, B. HELGEE et K. NYBERG, *Tetrahedron*, 34, 1978, p. 731.

Groupe de recherche n° 12, *C.N.R.S.*, 2, *rue H.-Dunant*, 94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Nouvelle méthode de synthèse des dérivés de la* 4-H *furo* (3,2-*c*) *pyrone*-4. Note (*) de **Louis Mavoungou Gomès, Jacques Cabarès** et **Michel Aicart,** présentée par M. Henri Normant.

Les acétonyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes sont préparés par une réaction de synthèse diénique suivie d'une rétrosynthèse d'Alder-Rickert. Par saponification ils donnent des diacides cétoniques que l'anhydride acétique transforme en carboxyfuropyrones. Les acides lactones porteurs d'une chaîne arylalkyle en position 2 permettent d'accéder aux hétérocycles suivants :
– 1-H naphto (2',3'-4.5) furo (3.2-*c*) pyranne;
– 1-H benzo (5'.6') cyclohepta (1'.2'-4.5) furo (3.2-*c*) pyranne;
– naphto (2'.3'-4.5) furo (3.2-*c*) pyridine;
– benzo (5'.6') cyclohepta (1'.2'-4.5) furo (3.2-*c*) pyridine.

2-Acetonyl 3,4-*dicarbomethoxyfurans are prepared by diene synthesis, followed by a retro Alder-Rickert reaction. By saponification they give ketonic diacids that acetic anhydride converts into carboxyfuropyrones. The acid-lactones with an arylalkyl group in the* 2-*position, allow one to obtain the following heterocycles:*
– 1-H *naphto* (2',3'-4,5) *furo* (3,2-*c*) *pyran;*
– 1-H *benzo* (5',6') *cyclohepta* (1',2'-4,5) *furo* (3,2-*c*) *pyran;*
– *naphto* (2',3'-4,5) *furo* (3,2-*c*) *pyridine;*
– *benzo* (5',6') *cyclohepta* (1',2'-4,5) *furo* (3,2-*c*) *pyridine.*

Peu de travaux ont été consacrés aux dérivés de la 4-H furo (3.2-*c*) pyrone-4 **1**. La voie généralement utilisée pour accéder à de tels composés consiste à former le cycle furannique sur une hydroxy-4 pyrone-2 [(1), (2), (3)]. Dans cette Note, nous décrivons une nouvelle méthode de préparation utilisant les acétonyl-2 dicarboxy-3.4 furannes, et son extension à la synthèse de nouveaux hétérocycles.

Par condensation diénique avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle (A.C.D.M.), les acétonyl-2 furannes **2** donnent les produits d'addition diénique **3**; seul le composé correspondant à $R = (C_6H_5-CH_2)_2\,CH$ est cristallisé. Par hydrogénation partielle on obtient les cétodiesters **4** qui, sans être isolés, sont pyrolysés en acétonyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes **5**. Les acides **6** résultant de la saponification sont cyclisés en carboxyfuropyrones **7** par ébullition dans l'anhydride acétique. La décarboxylation du premier terme (R = H) en présence de cuivre et de quinoléine donne le dérivé **8** identique à celui préparé par Bisagni et coll. (3) à partir du chloroacétaldéhyde et de l'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2.

La présence d'une chaîne arylalkyle en position 2 dans les acides lactones **7** ouvre la voie à la synthèse de nouveaux hétérocycles. Ainsi, pour $R = C_6H_5-CH_2$, le chauffage dans l'acide polyphosphorique conduit à l'hydroxynaphtofuropyrone **9**, qui donne facilement l'acétate **10**. Dans les mêmes conditions, les composés **7** dont la chaîne est de type β-phénéthyle sont cyclisés en benzocycloheptafuropyrones **11**. En présence de méthylamine, les acides lactones **7** sont transformés en N-méthylfuropyridones **12** et **15**. L'acide polyphosphorique cyclise le dérivé **12** en hydroxynaphtofuropyridone **13** qui donne l'acétate **14**. Appliquée au composé **15**, cette cyclisation aboutit à la benzocycloheptafuropyridone **16**.

Notons que les dérivés de la dihydro-6.7 4-H furo (3.2-*c*) pyrone-4 sont accessibles selon des réactions identiques à partir des alcools de réduction des cétones **2**. Ainsi, le produit d'addition diénique **17** est semi-hydrogéné et soumis à la pyrolyse. Au cours de cette dernière opération il subit une transestérification intramoléculaire pour conduire au dérivé **18**.

Le tableau suivant résume les constantes des composés **2, 5, 6, 7.**

Les composés **6** et **7** sont recristallisés dans le mélange éthanol-eau (1/1); le dérivé **6** (R = H) cristallise avec une molécule d'eau.

	R	Formule brute	$É_{mm}$ F (°C)	n_D^t
2	CH_3	$C_8H_{10}O_2$	95_{20}	1,474 5^{25}
	$CH_2C_6H_5$	$C_{14}H_{14}O_2$	162_{10}	1,540 5^{23}
	$CH_2CH_2C_6H_5$	$C_{15}H_{16}O_2$	195_{23}	1,535 7^{18}
	$CH_2-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{16}H_{18}O_2$	188_{15}	1,532 2^{21}
	$CH_2-\underset{C_2H_5}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{17}H_{20}O_2$	190_{15}	1,525 3^{21}
	$CH(CH_2C_6H_5)_2$	$C_{22}H_{22}O_2$	247_{10}	1,563 3^{21}
5	H	$C_{11}H_{12}O_6$	153_1	1,494 0^{22}
	CH_3	$C_{12}H_{14}O_6$	180_{10}	1,494 0^{21}
	$CH_2C_6H_5$	$C_{18}H_{18}O_6$	220_{10}; 57	
	$CH_2CH_2C_6H_5$	$C_{19}H_{20}O_6$	208_1	1,531 5^{21}
	$CH_2-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{20}H_{22}O_6$	$197_{0,2}$	1,526 8^{20}
	$CH_2-\underset{C_2H_5}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{21}H_{24}O_6$	213_1	1,523 2^{20}
6	H	$C_9H_8O_5$	100	–
	CH_3	$C_{10}H_{10}O_5$	174	–
	$CH_2C_6H_5$	$C_{16}H_{14}O_5$	164	–
	$CH_2CH_2C_6H_5$	$C_{17}H_{16}O_5$	138	–
	$CH_2-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{18}H_{18}O_5$	174	–
	$CH_2-\underset{C_2H_5}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{19}H_{20}O_5$	130	–
7	H	$C_9H_6O_4$	193	–
	CH_3	$C_{10}H_8O_4$	165	–
	$CH_2C_6H_5$	$C_{16}H_{12}O_4$	163	–
	$CH_2CH_2C_6H_5$	$C_{17}H_{14}O_4$	182	–
	$CH_2-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{18}H_{16}O_4$	162	–
	$CH-\underset{C_2H_5}{\underset{\mid}{CH}}-C_6H_5$	$C_{20}H_{18}O_4$	124	–

Acétonyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *(dibenzyl) méthyl*-4 *oxa*-7 *bicyclo* (2.2.1) *heptadiène*-2.5 **3**. — (R = $(CH_2C_6H_5)_2$ CH). $C_{28}H_{28}O_6$. F (éther) 102°. Spectre infrarouge (4) (KBr) : ν_{CO} 1 715 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 630 cm^{-1}. Spectre RMN (5) : CH_3 2,25 s; CH_2CH 2,25 à 3,25 m; CH_3O 3,65 s et 3,68 s; H_6 et H_7 6,46 d et 6,83 d; C_6H_5 7,15 m.

Méthyl-3 *hydroxy*-11 *one*-1 1-H *naphto* (2′.3′-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyranne* **9**. — $C_{16}H_{10}O_4$. F (toluène) 258°. Spectre infrarouge (KBr); ν_{CO} 1 685 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 655 cm^{-1}; ν_{OH} 3 200 cm^{-1}.

Méthyl-3 *acétoxy*-11 *one*-1 1-H *naphto* (2′.3′-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyranne* **10**. — $C_{18}H_{12}O_5$. F (toluène) 256°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 770 et 1 730 cm^{-1}. Spectre RMN CH_3 2,43 s; CH_3CO 2,7 s; H_4 6,64 s; $H_{6,7,8,9,10}$ 7,40 à 8,40 m.

Méthyl-3 *dione*-1.12 *dihydro*-6.7 1-H *benzo* (5'.6') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyranne* **11**. — (R' = H) : $C_{17}H_{12}O_4$. F (toluène) 248°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1760 et 1 640 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 625 cm^{-1}; Spectre RMN CH_3 2,30; CH_2CH_2 3,20 s; H_4 6,30 s; $H_{8,9,10}$ 7,10 à 7,60 m; H_{11} 7,75 m.

Diméthyl-3.7 *dione*-1.12 *dihydro*-6.7 1-H *benzo* (5'.6') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyranne* **11**. — (R' = CH_3). $C_{18}H_{14}O_4$. F (éthanol) 190°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 755 et 1 650 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 625 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 en 6 1,3 d; CH_3 en 3 2,35 s; CH_2CH 3,25 m; H_4 6,32 s; $H_{8,9,10}$ 7 à 7,50 m; H_{11} 7,75 m.

Méthyl-3 *éthyl*-6 *dione*-1.12 *dihydro*-6.7 1-H *benzo* (5'.6') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyranne* **11**. — (R' = C_2H_5). $C_{19}H_{16}O_4$; F (éthanol) 124°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1760 et 1 650 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 630 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 en 3 2,35 s; CH_3 éthyl 1,05 t; CH_2 éthyl 1,65 m; CH_2CH 3,25 m; H_4 6,32 s; $H_{8,9,10}$ 7 à 7,50 m; H_{11} 7,75 m.

Benzyl-2 *carboxy*-3 *one*-4 *dihydro*-4.5 *diméthyl*-5.6 *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **12**. — $C_{16}H_{15}NO_4$. F (éthanol) 190°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 400 et 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1 720 et 1 630 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3-C 2,45 s; CH_3-N 3,60 s; CH_2 4,50 s; H_4 6,33 s; C_6H_5 7,25 s.

Dihydro-1.2 *one*-1 *diméthyl*-2.3 *hydroxy*-11 *naphto* (2'.3'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **13**. — $C_{16}H_{13}NO_3$. F (CH_3CO_2H) 249°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 200 et 2 700 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ et ν_{CO} 1 660 et 1 645 cm^{-1}.

Dihydro-1.2 *one*-1 *diméthyl*-2.3 *acétoxy*-11 *naphto* (2'.3'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **14**. — $C_{18}H_{15}NO_4$. F (toluène) 266°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 763 et 1 663 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3C 2,40 s; CH_3CO 2,68 s; CH_3N 3,75 s; H_4 6,40 s; $H_{6,7,8,9,10}$ 7,20 à 8,20 m.

Phénéthyl-2 *carboxy*-3 *diméthyl*-5.6 *one*-4 *dihydro*-4.5 *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **15**. — $C_{17}H_{17}NO_4$. F (éthanol) 176°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 400 et 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1720 et 1 633 cm^{-1}. Spectre RMN CH_3C 2,50 s; CH_3N 3,65 s; CH_2CH_2 3,30 m; H_7 6,53 s; C_6H_5 7,25 s; HO 15,25 s.

Diméthyl-2.3 *dione*-1.12 *tétrahydro*-1.2.6.7 *benzo* (5'.6') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **16**. — $C_{17}H_{15}NO_3$. F (toluène) 211°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 670 et 1 660 cm^{-1}. Spectre RMN CH_3C 2,38 s; CH_3N 3,53 s; CH_2CH_2 3,13 s; H_4 6,17 s; $H_{8,9,10}$ 7 à 7,50 m; H_{11} 7,70 m.

Carbométhoxy-3 *méthyl*-6 *dihydro*-6.7 *one*-4 4-H *furo* (3.2-*c*) *pyranne* **18**. — $C_{10}H_{10}O_5$. F (Cl_4C) 134°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 755 et 1 725 cm^{-1}. Spectre RMN H_2 8,0 s; CH_3O 3,90 s; H_6 4,48 m; CH_3C 1,55 d; H_7 3,0 m.

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 25 septembre 1978.

(1) K. E. Schulte, J. Reisch, K. H. Kauder, *Arch. Pharm.*, 295, 1962, p. 802.

(2) A. A. Akhrem, A. M. Moiseekov, F. A. Lakvich et A. I. Poselenov, *Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R.*, Ser Khim, 1, 1972, p. 143.

(3) E. Bisagni, A. Civier, J. P. Marquet, *J. Heterocyclic Chem.*, 12, 1975, p. 461.

(4) Spectres infrarouges réalisés par Mlle M. H. Hidrio (E.R. 14) sur appareil « Perkin-Elmer n° 257 ».

(5) Spectres RMN ($CDCl_3$-TMS) réalisés sur appareil « Hitachi, Perkin-Elmer R 24 A » par M. J. Delaunay et sur appareil « Varian A.360 ».

Laboratoire de Chimie organique, Centre d'Étude des Plantes médicinales, U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques, 16, *boulevard Daviers*, 49000 *Angers* et *Équipe de Recherche C.N.R.S.* n° 14, *Université catholique de l'Ouest*, B.P. n° 808, 49005 *Angers Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition et condensation d'esters acétyléniques sur les Δ_2 thiazolines. Cas particuliers du propiolate de méthyle et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.* Note (*) de **Catherine Rocheville-Divorne** et **Jean-Pierre Roggero,** transmise par M. Max Mousseron.

Les thiazolines portant un groupe méthylène actif réagissent avec les esters acétyléniques par cet atome de carbone. Un produit d'addition non cyclisé est obtenu avec le propiolate, mais pas avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle. La benzyl-2 thiazoline réagit exclusivement par son atome d'azote.

Δ_2 thiazolines bearing an active methylene group react with acetylenic esters by this carbon atom. A non cyclised adduct is obtained from methyl propiolate, not from dimethyl acetylene dicarboxylate. 2-benzyl thiazoline exclusively reacts by its nitrogen atom.

Nos études précédentes [(1), (2)] de la réaction entre les esters acétyléniques et les thiazolines ont été étendues à des bases portant en position 2 un substituant plus réactif qu'un groupement alcoyle.

La benzyl-2 thiazoline, qui n'existe que sous la forme imine, réagit avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (D.A.D.) dans le rapport 1-1. L'addition s'effectue normalement, c'est-à-dire à partir de l'atome d'azote, mais la cyclisation ne peut se faire, probablement à cause de l'effet important du groupe phényle.

Il est à noter qu'une réaction semblable à celle que nous avions observée à partir d'éthyl-2 thiazoline en présence de traces d'énones catalysant l'addition de D.A.D. (3) et conduisant à un pyrrolo [2.1-*b*] thiazole ne se fait pas. Nous obtenons un seul composé orange. F 147° dont les propriétés spectroscopiques correspondent à la structure I.

I — [structure : S, N, Ø, H, E, E, H] E = — COOCH$_3$

Le spectre RMN de ce composé indique en effet la présence de deux fonctions carbométhoxy à 3,6 et $3{,}62.10^{-6}$, de deux protons éthyléniques situés à 5,7 et $5{,}9.10^{-6}$, non couplés, ainsi que d'un groupe phényle à $7{,}3.10^{-6}$. Un résultat à peu près semblable avait été observé par Acheson (4) à partir du benzyl-2 benzimidazole.

Par contre, comme nous l'avions annoncé dans une Note précédente (5), l'action du propiolate ou de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur des thiazolines fonctionnelles, c'est-à-dire portant en position-2 un groupement activant du méthylène, conduit à des réactions tout à fait différentes.

Les composés de départ II (*a, b, c, d*) existent sous deux formes tautomères : imine (thiazoline) et énamine (méthylène-thiazolidine), cette dernière étant prépondérante. Cela suggère qu'en présence d'ester acétylénique, l'attaque nucléophile ne se situe plus au niveau de l'atome d'azote, mais sur le carbone fixé sur la position 2

II — [structures : S, CH$_2$ F, N ⇌ S, C, H, F, N, H]

a F = COOMe
b F = COOEt
c F = C≡N
d F = C(=O)—Φ

Les réactions s'effectuent en solution méthanolique et en présence de traces de composés tels que l'hydroxyde de tétraméthylammonium ou d'énones qui favorisent encore davantage la structure énamine de la thiazoline de départ.

Par évaporation du solvant on récupère des cristaux constitués d'un produit pur (V) dans le cas du D.A.D. et d'un mélange (III + IV) dans celui du propiolate de méthyle.

La structure de III (A = H) est facilement déduite de la présence d'un groupe N—H et de deux protons *trans* (J = 16 Hz). Cette géométrie interdit une cyclisation ultérieure.

Les composés IV (A = H) issus du propiolate et V (A = COOMe) provenant du D.A.D. sont très voisins et résultent vraisemblablement de la cyclisation de III' (structure « fumarate » si A = COOMe).

Les résultats expérimentaux correspondent donc au schéma réactionnel ci-dessous :

II —A—C≡C—E→ III + (III') → IV, V

III (A=H) E = — $COOCH_3$ III' (A=H, $COOCH_3$) IV (A=H) V (A=$COOCH_3$)

Il est à noter que l'intermédiaire III' (A = COOMe) se cyclise par perte du groupe méthoxy terminal, conduisant au cycle hexagonal d'une thiazolo-pyridine-one-5, composé moins stable que celui qui aurait résulté de l'attaque de l'autre fonction ester (V'). Les composés

III' —✕→ V'

TABLEAU I

Spectres ultraviolets dans le méthanol

Référence	λ_{max} (log ε)			
I	209 (4,3)	296 (4,3)	376 (3,9)	–
III *a*	255 (3,8)	291 (4,1)	338 (4,5)	–
III *b*	258 (3,9)	291 (4,2)	339 (4,4)	–
IV *a*	211 (4,0)	241 (3,9)	290 (4,2)	320 (4,0)
IV *b*	209 (4,1)	237 (3,9)	290 (4,2)	323 (3,9)
V *a*	210 (4,3)	230 (4,0)	290 (4,1)	328 (3,9)
V *b*	206 (4,3)	231 (4,2)	289 (4,3)	325 (4,0)
V *c*	210 (4,3)	237,5 (4,2)	282 (4,6)	353 (3,8)
V *d*	210 (4,6)	258 (4,5)	335 (4,2)	–

Solvant : méthanol.

IV et V blancs et dont les spectres ultraviolets manifestent une faible délocalisation (tableau I) ne peuvent en effet être confondus avec l'oxo-5 pyrrolo-thiazole que nous avons précédemment décrit (3). La forte répulsion dipolaire entre la fonction F et l'un des groupes carbométhoxy dans l'état de transition explique cette apparente anomalie.

TABLEAU II

Spectres de RMN dans $CDCl_3$ (10^{-6}/TMS)

Référence	H−2	H−3	N−H	F	H_α	H_β	COOMe
III *a*.....	t 3,2	m 3,9 ou 4,2	9,6	s 3,65 ou 3,7	d 6,2-5,9	d 7,6-7,3	3,7 ou 3,65
					J ($H_\alpha - H_\beta$) = 16 Hz		
III *b*.....	t 3,35	m 4,05	9,6	q 4,3; t 1,4	d 6,35-6,1	d 7,8-7,55	3,8
					J ($H_\alpha - H_\beta$) = 16 Hz		
IV *a*......	t 3,35	t 4,5	–	s 3,86	d 6,17-6,28	d 7,75-7,85	–
IV *b*......	t 3,35	m 4,5	–	q 4,4; t 1,35	d 6,15-6,28	d 7,75-7,9	–
					J ($H_\alpha - H_\beta$) = 8 Hz		–
V *a*......	t 3,38	t 4,52	–	s 3,84	6−H 6,25	–	3,9
V *b*......	t 3,35	m 4,55	–	q 4,3; t 1,3	6−H 6,25	–	3,9
V *c*......	t 3,58	t 4,6	–	–	6−H 6,85	–	3,95
V *d*......	t 3,5	t 4,6	–	s 7,5 (5H)	6−H 6,6	–	3,3

III IV V

L'autre composé intermédiaire III' (A = H) qui ne présente qu'un seul groupe méthoxy éliminable conduit au produit IV très voisin de V. Le couplage de 8 Hz entre les deux atomes d'hydrogène exclut également la structure V'.

La structure de III, composé non cyclisé, prouve sans ambiguïté que l'attaque initiale se situe bien au niveau du carbone.

(*) Séance du 17 juillet 1978.

(1) J. ROGGERO et C. DIVORNE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 870.
(2) C. DIVORNE et J. ROGGERO, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 615.
(3) C. DIVORNE, P. JOLY et J. ROGGERO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 763.
(4) R. M. ACHESON et W. R. TULLY, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1623.
(5) C. ROCHEVILLE-DIVORNE et J.-P. ROGGERO, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 257.

Centre universitaire d'Avignon,
Faculté des Sciences, 33, *rue Louis-Pasteur*. 84000 *Avignon*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermodynamique de la dissociation avec changement de conformation d'un polyacide carboxylique.* Note (*) de **Serge Combet, Claude Rossi** et **Jean Tuech,** transmise par M. Georges Champetier.

Le traitement thermodynamique de la dissociation des polyacides carboxyliques est repris sur la base du choix d'un état standard adapté au cas considéré. Il en résulte que, si l'acide subit une transition de conformation, la théorie n'interdit pas l'existence de valeurs différentes pour les pK apparents des deux formes à dissociation nulle.

Thermodynamics of poly (carboxylic acid) dissociation is studied again on basis of a fitted standard state. It is shown that if a conformational transition appears, distinct values for apparent pK *of the two forms are not prohibited by theory.*

La courbe de variation au cours d'un titrage, du pK apparent d'un polyacide carboxylique est décrite selon le modèle moléculaire à interactions réparties ([1]), par l'équation :

$$(1)\quad pK(\alpha) = pH - \log_{10}\frac{\alpha}{1-\alpha} = pk + \frac{0,434}{NRT}\frac{\partial \Delta_E G}{\partial \alpha}.$$

Dans cette équation, N représente le nombre de groupements carboxyliques par molécule, α le coefficient de dissociation et $\Delta_E G$ l'enthalpie libre molaire d'excès. Dans le cas où se manifeste un changement de conformation ($A \rightarrow B$) en cours de titrage, la courbe subit une déformation importante ([2]). Il semble généralement admis que l'extrapolation de pK (α) à $\alpha = 0$ conduise, pour les formes A et B, à une valeur unique de pK (0) [([3]), ([4]), ([5])]. L'exploitation de nos résultats expérimentaux obtenus à force ionique assez élevée (entre 0,2 et 0,6 $mol.l^{-1}$), nous a amenés à considérer qu'il n'en est pas ainsi dans le cas de l'acide polyméthacrylique ([6]). Le but de la présente Note est de montrer que l'existence de valeurs distinctes pour les pK (0) des deux formes d'un même polyacide n'est pas mise en défaut par un raisonnement thermodynamique rigoureux.

JUSTIFICATION EXPÉRIMENTALE. — Les méthodes de mesure et de traitement des résultats ont été développées dans un précédent mémoire ([6]). Lorsque les mesures s'étendent jusqu'à de très faibles valeurs de α (ici $\alpha_{min} \sim 0,02$), la valeur à l'origine de $pK_A(\alpha)$ de la forme A stable en milieu acide, ne dépend pas de façon critique du modèle théorique choisi et ne saurait en toute hypothèse être supérieure à $pK_A(\alpha_{min})$. Il n'en est pas de même dans le cas de la forme B observée pour α supérieur à 0,5, mais l'hypothèse d'une variation linéaire de $pK_B(\alpha)$ en fonction de α se trouve alors statistiquement bien vérifiée ($\sigma_{int} = 0,278.10^{-4}$ et $\sigma_{ext} = 0,402.10^{-4}$); cette variation, nullement en opposition avec les théories d'interactions [([7]), ([8]), ([1])] dans le cas de force ionique élevée, permet une détermination de $pK_B(0)$ par une extrapolation aisée. Les valeurs obtenues montrent que $pK_B(0)$ est systématiquement supérieur à $pK_A(0)$, l'écart étant significatif (*voir* tableau I).

ANALYSE THERMODYNAMIQUE. — Le raisonnement développé par Katchalsky ([9]), sur la base d'une définition du système en deux phases selon Wall ([10]) conduit à la condition d'équilibre

$$(2)\quad \mu_{H^+} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{T,P,I,\ldots}$$

dans laquelle μ_{H^+} représente le potentiel chimique de H^+ dans la phase solution, G l'enthalpie libre molaire de la « phase macromoléculaire » et $\nu\,(= N\alpha)$ le nombre de groupements

carboxyliques dissociés par molécule. Pour exprimer G, on envisage un processus à étapes successives (*voir* tableau II) conduisant la « phase macromoléculaire » de l'état totalement protoné à l'état d'équilibre réel. L'analyse de ce processus nécessite que nous énoncions quelques définitions concernant la phase macromoléculaire.

TABLEAU I

Force ionique $(mol.l^{-1})$	$pK_A(0)$ (extrapolé)	$pK_A(\alpha_{min})$	$pK_B(0)$
0,20..................	4,89	4,98	5,03
0,20..................	4,99	5,02	5,09
0,40..................	4,75	4,89	4,93
0,40..................	4,79	4,80	4,92
0,40..................	4,87	4,88	4,90
0,52..................	4,73	4,78	4,87
0,55..................	4,65	4,65	4,78
0,55..................	4,71	4,71	4,79
0,60..................	4,75	4,77	4,84
0,60..................	4,73	4,78	4,84
0,60..................	4,74	4,76	4,86

État de référence. — Il est caractérisé par l'absence de toute interaction de charges électrostatiques tant intramoléculaire qu'entre la phase macromoléculaire et la solution.

État de référence standard. — État de référence dans lequel chaque type de groupement (COOH ou COO) n'est environné que de voisins identiques à lui-même (séquence uniforme).

On peut donc, pour chaque type de groupement, définir un « potentiel chimique standard de groupement » à partir des enthalpies libres molaires standard $G^{\ominus}_{COOH}$ et $G^{\ominus}_{COO}$, soit

(3) $\mu^{\ominus}_{COOH}=G^{\ominus}_{COOH}/N$ et $\mu^{\ominus}_{COO}=G^{\ominus}_{COO}/N$.

En tenant compte du bilan réalisé par le tableau (2), de la condition d'équilibre (2) et de

(4) $\mu_{H^+}=\mu^{\ominus}_{H^+}-2,303\ RT\ pH$,

on obtient :

(5) $$pH=\frac{0,434}{RT}(\mu^{\ominus}_{COO}+\mu^{\ominus}_{H^+}-\mu^{\ominus}_{COOH})+\log_{10}\frac{\nu}{N-\nu}+\frac{0,434}{RT}\left(\frac{\partial\Delta_E G}{\partial\nu}\right).$$

L'enthalpie libre molaire d'excès qui résulte de l'apport, dans la dernière étape, d'une charge sur chaque groupement COO, peut être considérée comme la somme de deux termes : $\Delta_{Ei}G$ et $\Delta_{Ee}G$.

L'enthalpie libre molaire d'excès intrinsèque ($\Delta_{Ei}G$) est attachée au phénomène propre de dissociation d'un monoacide et prend en compte les interactions de type Debye-Huckel. L'enthalpie libre molaire d'excès extrinsèque ($\Delta_{Ee}G$) est due aux interactions des charges localisées sur la chaîne.

Nous définissons un « potentiel chimique intrinsèque de groupement » pour COO^-, par

(6) $$\mu^{*}_{COO^-}=\mu^{\ominus}_{COO}+\left(\frac{\partial\Delta_{Ei}G}{\partial\nu}\right)$$

TABLEAU II

	Modèle		Description moléculaire	Enthalpie libre ramenée à 1 mole	État thermodynamique
État Initial	–COOH –COOH –COOH –COOH –COOH –COOH –COOH	N	Molécule totalement protonée, dans la même conformation qu'à l'état final (A ou B) en équilibre d'interactions tant internes qu'avec le solvant	$G^{\ominus} = N \cdot \mu^{\ominus}_{COOH}$	État de référence standard
Étape 1	–COOH –COOH –COOH –COO –COO –COO –COO	N – ν ν	Dissociation d'atomes H en séquence uniforme	$+\Delta_{diss} G^{\ominus} = \nu(\mu^{\ominus}_{COO^{\bullet}} - \mu^{\ominus}_{COOH})$	État de référence standard
Étape 2	–COOH –COO –COO –COOH –COO –COOH –COO		Mélange aléatoire des groupements	$+\Delta_{Mix} G = RT\left(\nu \log \frac{\nu}{N} + (N-\nu) \operatorname{Log} \frac{N-\nu}{N}\right)$	État de référence
État final	–COOH –COO⁻ –COO⁻ –COOH –COO⁻ –COOH –COO⁻		Création des interactions électrostatiques intra et extra moléculaires	$+\Delta_E G$	État réel actuel

et le terme

$$(7)\quad pk_i = \frac{0,434}{RT}(\mu^{*}_{COO^-} + \mu^{\ominus}_{H^+} - \mu^{\ominus}_{COOH})$$

définit alors le pk intrinsèque de l'acide dans les conditions de force ionique de l'expérience. En combinant les équations (5), (6) et (7) avec $\alpha = \nu/N$, on aboutit à

$$(8)\quad pK(\alpha) = pk_i + \frac{0,434}{NRT}\left(\frac{\partial \Delta_{Ee} G}{\partial \alpha}\right).$$

L'extrapolation pour $\alpha = 0$ est représentée par

$$(9)\quad pK(0) = pk_i + \frac{0,434}{NRT}\lim_{\alpha=0}\left(\frac{\partial \Delta_{Ee} G}{\partial \alpha}\right).$$

Dans le cas d'existence de deux formes A et B, le problème revient à se demander s'il est ou non possible d'envisager deux valeurs distinctes de pK (0) au vu de l'équation (9).

— Le terme pk_i peut dépendre de la forme considérée. En effet, il fait intervenir $\mu^{\ominus}_{COOH}$ qui prend en compte les interactions spécifiques entre groupes COOH, partiellement compensées par l'intervention de $\mu^{\ominus}_{COO}$ dans l'expression de pk_i.

— Le terme $\lim_{\alpha=0} \left(\frac{\partial \Delta_{Ee} G}{\partial \alpha}\right)$ est nul si $\Delta_{Ee} G$ n'a pas de terme de degré 1 en α. Or, il est impossible de rejeter *a priori* l'existence d'un tel terme. Il pourrait être dû, par exemple, à l'énergie d'extension de la molécule par répulsion des charges négatives. Il est donc tout à fait logique de considérer que l'expression de $(\partial \Delta_{Ee} G/\partial \alpha)$ puisse faire intervenir un terme constant dépendant de la forme moléculaire envisagée.

Les méthodes d'extrapolation pratiquées généralement dans le cas de polyacides monofonctionnels subissant une transition de conformation, adoptent l'hypothèse de l'identité du pK apparent à $\alpha=0$ pour les deux formes. Cette hypothèse n'est pas du tout impliquée par l'analyse thermodynamique. Nous considérons donc, que lorsque les documents expérimentaux sont suffisants, il est possible de distinguer les deux valeurs $pK_A(0)$ et $pK_B(0)$ et, par suite, la valeur attribuée à l'enthalpie libre de transition $\Delta_{trs} G_{(A \to B)}$ s'en trouve nettement modifiée.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) G. CHAMPETIER, *Chimie Macromoléculaire*, II, chap. VI, 1972, Hermann, Paris.
(2) J. C. LEYTE et M. MANDEL, *J. Polymer Sc.*, 2, 1964, p. 879.
(3) M. MANDEL, J. C. LEYTE et M. G. STADHOUDER, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 603.
(4) D. S. OLANDER et A. HOLTZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4549.
(5) V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO et F. DELBEN, *J. Polymer Sc.*, 10, 1972, p. 357.
(6) C. ROSSI et S. COMBET, *Anal. Chim. Acta*, 97, 1978, p. 135.
(7) T. L. HILL, *Arch. Biochem. Biophys.*, 57, 1955, p. 229.
(8) S. LIFSON et A. KATCHALSKY, *J. Polymer Sc.*, 13, 1954, p. 43.
(9) A. KATCHALSKY, *J. Polymer Sc.*, 7, 1951, p. 393.
(10) F. T. WALL et J. BERKOWITZ, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 114.

Université de Provence, Laboratoire de Physicochimie ionique et macromoléculaire,
3, *place Victor-Hugo*, 13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-isobutylamine. Mise en évidence de 4 hydrates nouveaux.* Note (*) de **Jean-Claude Rosso, Roland Favier** et **Luce Carbonnel,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les équilibres liquide-solide du système eau-isobutylamine (*i* B) montrent l'existence de 4 hydrates inconnus, dont 3 polymorphes, qui participent à 11 invariants : 6 eutexies, 1 péritexie, 4 transformations allotropiques. Les hydrates à 12, 1,5 et 1 H_2O sont à fusion congruente (−6, −65 et −79°C). Celui à 6,5 H_2O se décompose péritectiquement à −14°C.

Liquid-solid equilibria of the binary system water-isobutylamine (*i*B) *are studied by thermal analysis, increasing temperature method.*

Phases diagram show four hydrates; three of them *i*B . 12, 6,5 *and* 1,5 aq. *are polymorphous.*

*i*B . 12, 1,5 *and* 1 aq. *melt congruently* (−6, −65, −79°C).

*i*B . 6,5 aq. *undergoes peritectic decomposition at* −14°C. *Eleven invariant reactions are noted: six eutexia.* −7,5; −65; −80; −96 (*stable*), −15 *and* 86 (*metastable*); *one peritexia.* −14 *and four allotropic transformations* *i*B . 12 aq. (−19,5); *i*B . 6,5 aq. (−39); *i*B . 1,5 aq. (−65; −72,5; −84,5°C).

La recherche et l'identification d'hydrates-clathrates nous a conduits après les éthers cycliques [1], les hétérocycles azotés [2], les dérivés halogénés et carbonylés, à nous intéresser aux amines. En effet, certains de leurs hydrates décrits par les cristallographes de l'Université de Pittsburgh appartiennent à des variétés nouvelles de clathrates cubique, hexagonal ou monoclinique [3]. Nous avons commencé par étudier les amines pour lesquelles des résultats même fragmentaires existaient et examiné les systèmes eau-isopropylamine [4], eau-tertiobutylamine [5] et eau-*n*-propylamine [6], révèlant ainsi des hydrates nouveaux et précisant les domaines d'existence des phases connues. Le système eau-isobutylamine (*i*B) n'a pas été examiné depuis que Pickering [7] avait partiellement tracé le liquidus et pressenti l'existence de 2 hydrates sans pouvoir les formuler.

Nous avons entrepris l'étude des équilibres liquide-solide par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges trempés dans l'azote liquide et entièrement cristallisés [4]. Nous avons ainsi obtenu le diagramme de phases décrit dans cette Note et reproduit sur la figure avec les compositions pondérales en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées. On y remarque la présence de 4 hydrates à 12, 6,5, 1,5 et 1 H_2O.

Le produit « Fluka puriss » utilisé ainsi que ses solutions étendues cristallisent aisément au refroidissement rapide dans l'azote liquide, celles qui titrent plus de 40 p. cent d'amine ne le font qu'au cours de l'échauffement qui suit la trempe. Maintenue anhydre sur tamis moléculaires puis cristallisée, l'amine fond à −85,5°C en accord avec les indications des tables [9]. Les formules des 4 hydrates sont déduites de l'examen calorimétrique de 9 invariants dans lesquels ils sont impliqués.

HYDRATE I : *i*B . 12 H_2O. — Il participe à quatre invariants dont un métastable. Les thermogrammes des mélanges de compositions inférieures à 35 p. cent montrent un palier à −19,5°C dont la longueur portée en fonction de la composition constitue la construction triangulaire (Tammann) tracée sur la figure à cette température. Cette réaction entre solides traduit la transformation allotropique de l'hydrate I.

$$\text{à } -19{,}5^{\circ}\text{C Hydrate } I_{(1)} (25{,}5 \text{ p. cent}) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Hydrate } I_{(2)} \begin{cases} \text{Glace,} \\ \text{Hydrate II } (38{,}5). \end{cases}$$

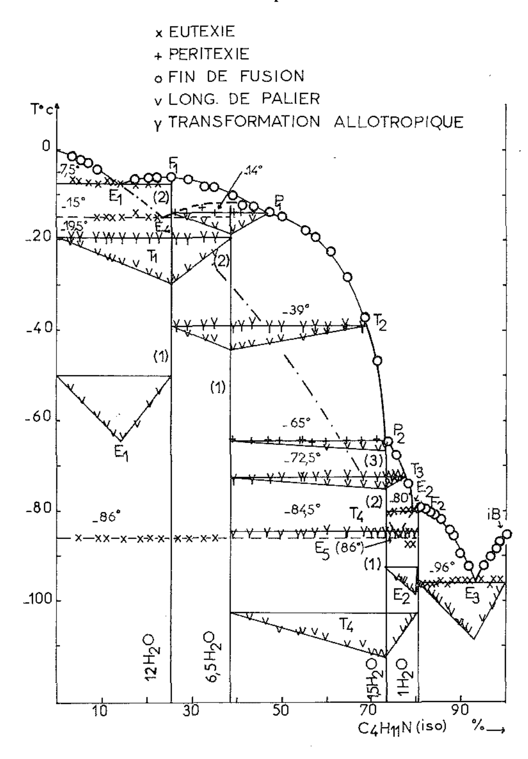
Les courbes provenant des mélanges à moins de 25 p. cent d'amine accusent un arrêt eutectique à −7,5°C. Pour plus de clarté le triangle de Tammann obtenu (E_1) a été déplacé

vers le bas de la figure; les coordonnées des sommets sont celles des phases présentes à l'eutexie.

$$\text{à } -7{,}5^\circ\text{C} \quad \text{Glace} + \text{Hydrate } I_{(2)} \ (25{,}5) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Liq } E_1 \ (14{,}4).$$

25,5 p. cent d'isobutylamine assignent à l'hydrate la formule : $C_4H_{11}N . 12\ H_2O$.

HYDRATE II : iB . 6,5 H_2O. — La détermination de sa formule bénéficie des indications concordantes de 6 invariants. Entre 25 et 70 p. cent d'amine les thermogrammes révèlent



tous un premier invariant à -39°C. Le triangle des effets thermiques prouve qu'il s'agit, d'une transformation allotropique de l'hydrate II en présence de l'hydrate I ou du liquide T_2.

$$\text{à } -39^\circ\text{C} \quad \text{Hydrate } II_{(1)} \ (38{,}5) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Hydrate } II_{(2)} \begin{cases} \text{Hydrate } I_{(1)} \ (25{,}5), \\ \text{Liq } T_2 \ (69{,}0). \end{cases}$$

Entre 25 et 40 p. cent les courbes montrent en outre un palier à -14°C traduisant la décomposition péritectique de l'hydrate $II_{(2)}$ comme le précise le « Tammann » visible à cette température.

$$\text{à } -14^\circ\text{C} \quad \text{Hydrate } II_{(2)} \ (38{,}5) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Hydrate } I_{(2)} \ (25{,}5) + \text{Liq } P_1 \ (47{,}8).$$

La composition à 38,5 p. cent, fixe la formule : $C_4H_{11}N . 6{,}5\ H_2O$.

HYDRATE III : iB . 1,5 H_2O. — Également polymorphe il participe à 4 invariants. Les enregistrements dans l'intervalle 38,5–85 p. cent signalent une première réaction très

énergétique se produisant entre phases solides à −84,5 °C. Le graphique T_4 déporté vers le bas de la figure peut être interprété de 2 façons :

Si l'hydrate III n'existe pas au-dessous de −84,5°C il s'agit d'une eutectoïdie.

$$\text{à } -84{,}5°\text{C Hydrate II}_{(1)}\,(38{,}5)+\text{Hydrate IV }(80{,}5)\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Hydrate III }(73{,}4),$$

mais si la phase est déjà constituée au-dessous de cette température il s'agit d'une première transformation allotropique.

$$\text{à } -84{,}5°\text{C Hydrate III}_{(1)}\,(73{,}4)\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Hydrate III}_{(2)}\begin{cases}\text{Hydrate II }(38{,}5),\\ \text{Hydrate IV }(80{,}5),\end{cases}$$

un nouveau changement de réseau cristallin se produit à −72,5°C comme le prouve le triangle des effets thermiques repéré à cette température.

$$\text{à } -72{,}5°\text{C Hydrate III}_{(2)}\,(73{,}4)\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Hydrate III}_{(3)}\begin{cases}\text{Hydrate II }(38{,}5),\\ \text{Hydrate IV }(80{,}5).\end{cases}$$

Enfin l'invariant peu énergétique relevé à −65°C conduit à un triangle rectangle P_2. L'hydrate III fond donc en limite de congruence selon l'eutexie dégénérée :

$$\text{à } -65{,}0°\text{C Hydrate III}_{(3)}\,(73{,}4)\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Hydrate II}_{(1)}\,(38{,}5)+\text{Liq P}_2\,(38{,}5).$$

Ces 4 invariants, tout en confirmant la formule de l'hémitridécahydrate, attribuent à l'hydrate III (73,4 p. cent) la formule iB . 1,5 H_2O.

HYDRATE IV : iB . H_2O. — Les informations fournies par 4 invariants (dont l'eutectoïdie T_4) étayent la formule de ce dernier hydrate. Dans l'étroit domaine 73-80 p. cent, on repère sur les thermogrammes un palier E_2 à −80°C dont le triangle E_2, déplacé vers le bas montre qu'une eutexie se produit :

$$\text{à } -80°\text{C Hydrate III }(73{,}4)+\text{Hydrate IV }(80{,}5)\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Liq E}_2\,(79{,}5).$$

Au-delà de 80 p. cent les enregistrements ne relèvent plus qu'un seul invariant à −96°C, dernière eutexie qui s'écrit :

$$\text{à } -96°\text{C Hydrate IV }(80{,}5)+i\text{B}_{(s)}\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Liq E}_3\,(93{,}3).$$

Encadré par 2 eutexies, l'hydrate IV (80,5 p. cent d'amine) est un monohydrate à fusion congruente. 2 invariants métastables se sont en outre manifestés, nous les expliquerons après avoir décrit le liquidus.

Le liquidus. — Formé de 8 branches, tracées à partir des fins de fusion des très nombreux mélanges, il comprend :

La branche de glace OE_1 avec son prolongement métastable très important $E_1\,E_4\,E_5$.

Le dôme $E_1\,F_1\,P_1$ *correspondant à la fusion congruente* (−60°C) *du dodécahydrate.*

Les lignes des formes 2 *et* 1 *de l'hémitridécahydrate* respectivement $P_1\,T_2$ et $T_2\,P_2$.

iB . 6,5 $H_2O_{(2)}$ peut se maintenir métastable jusqu'à son point de fusion (env. −12°C) il participe alors avec la glace à l'eutexie métastable E_4 :

$$\text{à } -15°\text{C Glace}+i\text{B . 6,5 H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{échauffement}}\text{Liq E}_4\,(23{,}5).$$

Les lignes des variétés 3 *et* 2 *du sesquihydrate* $P_2\,T_3$ et $T_3\,E_2$.

Le dôme relatif au monohydrate $E_2 F_2 E_3$ qui donne avec précision le point de fusion de cette phase à $-79°C$ et se prolonge métastablement en $E_2 E_5$. On peut ainsi élucider l'eutexie métastable E_5 où la glace rencontre le monohydrate.

$$\text{à } -86°C \quad \text{Glace} + iB.H_2O \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Liq } E_5 \text{ (env. 75,6).}$$

Enfin la ligne de l'isobutylamine iBE_3 le long de laquelle elle cristallise anhydre de ses solutions saturées entre -85 et $-96°C$.

Les principales coordonnées des phases en équilibre invariant, sont rassemblées dans le tableau

TABLEAU

Nature de l'invariant	Température (°C)	Isobutylamine *i*B (p. cent)	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable E_1	$-7,5$	E_1 : 14,5	Liq $E_1 \rightarrow$ Glace + *i*B . 12 aq
Péritexie stable P_1	-14	P_1 : 47	*i*B . 12 aq (2) + Liq $P_1 \rightarrow$ *i*B . 6, 5 aq (2)
Allotropie T_1	$-19,5$	–	*i*B . 12 aq (2) $\rightarrow$ *i*B . 12 aq (1)
Allotropie T_2	-39	T_2 : 69	*i*B . 6,5 aq (2) $\rightarrow$ *i*B . 6,5 aq (1)
Eutexie dégénérée, stable P_2	-65	P_2 : 73	Liq $P_2 \rightarrow$ *i*B . 6,5 aq (1) + *i*B . 1,5 aq (3)
Allotropie T_3	$-72,5$	T_3 : 77,3	*i*B . 1,5 aq (3) $\rightarrow$ *i*B . 1,5 aq (2)
Eutexie stable E_2	-80	E_2 : 79,6	Liq $E_2 \rightarrow$ *i*B . 1,5 aq (1) + *i*B . 1 aq
Allotropie ou eutectoïdie T_4	$-84,5$	–	*i*B . 1,5 aq (2) $\rightarrow$ *i*B . 1,5 aq (3) ou *i*B . 1,5 aq $\rightarrow$ *i*B . 6,5 aq (1) + *i*B. 1 aq
Eutexie stable E_3	-96	E_3 : 93,2	Liq $E_3 \rightarrow$ *i*B . 1 aq + *i*B (s)
Eutexie métastable E_4	-15	E_4 : 23,5	Liq $E_4 \rightarrow$ Glace + *i*B . 6,5 aq (2)
Eutexie métastable E_5	-86	E_5 : 76	Liq $E_5 \rightarrow$ Glace + *i*B . 1 aq

4 hydrates nouveaux de l'isobutylamine ont été mis en évidence dans ce système. Nous avons déjà signalé des hémitridécahydrates pour les *n* et isopropylamine et pour la tertiobutylamine. Le degré d'hydratation 13/2 est donc fréquent chez les amines primaires. Les cristallographes s'y intéressent. Le dodécahydrate qui fond à $-6°C$ pourrait être un nouveau clathrate dont la structure serait accessible.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
(3) R. K. MACMULLAN, H. JORDAN et G. A. JEFFREY, *J. Chem. phys.*, 47, 1967, p. 1218.
(4) J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 409.
(5) J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 485.
(6) R. FAVIER, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 17.
(7) S. U. PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 141.
(8) Aide-mémoire Dunod, Tome II, Dunod, Paris, 1962.

Laboratoire de Chimie Physique minérale et macromoléculaire,
U.E.R. scientifique, 70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Dissolution d'une solution solide. Étude préliminaire.* Note (*) de **Gil Michard** et **Gérald Ouzounian,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'état d'équilibre atteint lors de la dissolution d'une solution solide dans l'eau dépend du rapport des masses de solide et d'eau. Cet équilibre ne peut être atteint que dans des conditions très spéciales; nous étudions comparativement un mécanisme de dissolution conduisant à un équilibre métastable.

The equilibrium attained in dissolution of a solid solution in water is a function of the solid/water weight ratio. This equilibrium can only be attained in special conditions; another pathway for dissolution-stoechiometric dissolution is also investigated.

La plupart des minéraux naturels ne sont pas purs et contiennent entre autres des impuretés en solution solide. Les lois de dissolution de ces solutions solides sont beaucoup moins simples que celles des solides purs. Très récemment plusieurs auteurs [([1])-([4])] se sont penchés sur la question et sont arrivés à des résultats plus ou moins contradictoires. En prenant l'exemple très simple de la dissolution dans l'eau pure du sel $B_{1-x}C_xA$ (x petit), nous tâcherons de montrer quelques aspects du problème. Nous nous limiterons au cas d'ions inactifs en solution aqueuse; les solides seront suffisamment peu solubles pour que l'on puisse confondre l'activité des ions avec leur concentration; ils le seront suffisamment pour que les ions de l'eau puissent être négligés.

1. Dissolution à l'équilibre. — A l'équilibre, on doit avoir

(1) $(A^-)(B^+)=K_{sB}(AB)$,

(2) $(A^-)(C^+)=K_{sC}(AC)$,

où (AB) et (AC) désignent les fractions molaires de ces composés dans le solide; K_{sB} peut être considéré comme le produit de solubilité de AB; par contre K_{sC} est compté par référence à AC très dilué dans AB, ce qui suppose que la loi de Henry est vérifiée dans la gamme de concentrations considérées.

Introduisons n_0 moles de sel $B_{1-x}C_xA$ dans 1 l d'eau pure; en plus des équations (1) et (2) :

(3) $(A^-)=(B^+)+(C^+)$,

(4) $n_0(AB)_0=n(AB)+(B^+)$,

(5) $n_0(AC)_0=n(AC)+(C^+)$,

(6) $n_0=n+(A^-)$,

où n désigne le nombre de moles de solide à l'équilibre et (AB) et (AC) les fractions molaires à l'équilibre.

La résolution conduit à

$$(7)\quad (A^-)=\frac{n_0(AB)_0K_{sB}}{K_{sB}+(A^-)(n_0-(A^-))}+\frac{n_0(AC)_0K_{sC}}{K_{sC}+(A^-)(n_0-(A^-))},$$

équation en (A^-) que l'on peut résoudre par itération. Elle montre que l'état d'équilibre dépend du nombre n_0 de moles de solide introduit dans la solution aqueuse.

Deux cas limites peuvent être envisagés :

1 A) Le solide est présent en grand excès et sa composition n'est pas modifiée sensiblement par la réaction. La solution du système d'équations est alors donnée par

(8) $(A^-)=((AB)_0 . K_{sB}+(AC)_0 . K_{sC})^{1/2}$,

ou

$$(A^-)=(K_{sB}.(1-x)+K_{sC}.x)^{1/2}, \qquad (B^+)=K_{sB}(1-x)/(A^-), \qquad (C^+)=K_{sC}.x/(A^-).$$

1 B) Le solide est en quantité tout juste suffisante pour que l'équilibre soit atteint : il ne reste à l'équilibre qu'une quantité extrêmement faible de solide. On peut alors simplifier l'équation (7) en

$$(9) \quad \begin{cases} (A^-)=((1-x)/K_{sB}+x/K_{sC})^{-1/2}, \\ (B^+)=(1-x).(A^-), \\ (C^+)=x.(A^-). \end{cases}$$

2. Dissolution congruente. — Étant donné la lenteur des diffusions dans le solide, il semble difficile qu'en présence de gros cristaux, une évolution homogène de l'ensemble du solide soit possible. Thorstenson et Plummer ([3]) ont introduit la notion de dissolution congruente ou stoechiométrique; le solide étant astreint à ce type de dissolution, on arrivera à un état d'équilibre entre la solution solide et la solution aqueuse. Cet état sera moins stable que l'état d'équilibre étudié en 1.

2 A) Ecrivons la dissolution de n moles de cristal $B_{1-x}C_xA$ dans un litre d'eau pure; une dissolution de dn moles supplémentaires sera accompagnée d'une variation d'enthalpie libre

$$(10) \quad \frac{d\Delta G}{dn}=(1-x)RT\,\text{Log}\,\frac{(A^-)(B^+)}{(AB)K_{sB}}+x\,RT\,\text{Log}\,\frac{(A^-)(C^+)}{(AC)K_{sC}},$$

avec $(A^-)=n$, $(B^+)=n(1-x)$, $(C^+)=nx$, l'équilibre sera atteint pour

$$(11) \quad n=(A^-)=K_{sB}{}^{(1-x)/2}.K_{sC}{}^{x/2}.$$

2 B) Généralement la solution ainsi obtenue est sursaturée vis-à-vis du moins soluble des deux pôles. Il pourra donc se produire une précipitation de ce sel qui entraînera des traces de l'autre composé. Le solide initial $B_{1-x}C_xA$ sera ainsi recouvert d'une couche de composition différente $B_{1-y}C_yA$ qui sera à l'équilibre avec la solution aqueuse. La lenteur des diffusions dans le solide fera que cet état de pseudo-équilibre pourra être maintenu pendant des temps assez longs.

Dans le modèle 2 A, les relations (1) et (2) ne sont plus valables; elles le sont dans le cas 2 B en prenant pour le solide la composition de la couche superficielle. Par contre, dans le cas 2 A comme dans les autres une relation de la forme

$$(B^+)^{1-x}.(C^+)^x.(A^-)=K(x),$$

est valable.

Les différents modes de dissolution que l'on vient d'envisager ne sont certainement pas les seuls possibles; ils constituent seulement une série de cas limites, dont on peut se rapprocher plus ou moins dans les interactions de minéraux des roches avec les eaux naturelles. Les dissolutions à l'équilibre peuvent être envisagées pour des solutions circulant dans les milieux de porosité élevée formés de minéraux finement divisés. Une dissolution congruente serait

plutôt à considérer dans des réservoirs à assez faible porosité et dont l'encaissant est constitué par de gros cristaux.

Le tableau rassemble des résultats calculés pour les sulfates de strontium et de baryum. Ce sont deux sels formés d'ions inactifs en solution aqueuse; les échantillons naturels de célestite peuvent contenir jusqu'à 10 % de Ba (en atomes); ceux de barytine peuvent également contenir 10 % de Sr. Il existe des exemples de célesto-barytine ([5]). Les valeurs de K_{sB} sont les valeurs des produits de solubilité : $10^{-6,5}$ pour la célestite et 10^{-10} pour la barytine. Les valeurs de K_{sC} peuvent être calculées à partir des coefficients de partage du baryum entre célestite et eau (D = 10) et du strontium entre barytine et eau (D = 0,01) ([6]); on obtient ainsi K_{sC} (Ba) = $10^{-7,5}$ et K_{sC} (Sr) = 10^{-8}. Le tableau montre que suivant le modèle envisagé pour la dissolution d'une barytine contenant 10 % de strontium, les quantités de sulfate peuvent varier d'un facteur 3 et le baryum d'un facteur 5.

TABLEAU

Modèle		Barytine (2 % Sr)	Barytine (10 % Sr)	Célestite (2 % Ba)	Célestite (10 % Ba)
1 A	(A^-)........	$1,73.10^{-5}$	$3,30.10^{-5}$	$5,57.10^{-4}$	$5,36.10^{-4}$
	(B^+).........	$5,66.10^{-6}$	$2,72.10^{-6}$	$5,56.10^{-4}$	$5,30.10^{-4}$
	(C^+)........	$1,16.10^{-5}$	$3,03.10^{-5}$	$1,13.10^{-6}$	$0,59.10^{-5}$
1 B	(A^-).........	$1,01.10^{-5}$	$1,05.10^{-5}$	$5,18.10^{-4}$	$4,08.10^{-4}$
	(B^+).........	$0,99.10^{-5}$	$0,95.10^{-5}$	$5,07.10^{-4}$	$3,67.10^{-4}$
	(C^+).........	$0,02.10^{-5}$	$0,10.10^{-5}$	$1,04.10^{-5}$	$4,08.10^{-5}$
2 A	(A^-)........	$1,05.10^{-5}$	$1,26.10^{-5}$	$5,50.10^{-4}$	$5,01.10^{-4}$
	(B^+).........	$1,03.10^{-5}$	$1,13.10^{-5}$	$5,39.10^{-4}$	$4,51.10^{-4}$
	(C^+)........	$0,02.10^{-5}$	$0,13.10^{-5}$	$1,10.10^{-5}$	$5,01.10^{-5}$
2 B	(A^-).........	$1,01.10^{-5}$	$1,06.10^{-5}$	$4,34.10^{-4}$	$5,01.10^{-4}$
	(B^+).........	$0,99.10^{-5}$	$0,93.10^{-5}$	$4,34.10^{-4}$	$5,01.10^{-4}$
	(C^+).........	$0,02.10^{-5}$	$0,13.10^{-5}$	$0,02.10^{-5}$	$0,02.10^{-5}$

CONCLUSIONS. — A l'inverse d'un solide pur peu soluble, dont la dissolution dans l'eau pure conduit à un état d'équilibre ne dépendant que de la nature du solide, une solution solide conduit, par dissolution dans l'eau, à un état d'équilibre qui dépend de la composition de la solution solide mais également de la quantité de solide introduite par unité de masse d'eau.

En outre, la lenteur des processus de diffusion en phase solide entraîne qu'il est difficile d'atteindre l'état d'équilibre stable. Des mécanismes de dissolution conduisant à des équilibres métastables peuvent, dans certains cas, se rapprocher davantage du phénomène réel.

Les calculs que nous présentons ici sur des exemples simples peuvent être également effectués dans des cas plus complexes où l'anion ou le cation appartiennent à des couples acido-basiques actifs. Les difficultés rencontrées [([2]), ([3])] lors des études de dissolution des carbonates de calcium naturels qui contiennent le plus souvent des teneurs non négligeables de magnésium sont certainement liées au fait qu'il s'agit de la dissolution d'une solution solide.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) F. Lippmann, *N. Jb. Mineral. Abh.*, 3, 1977, p. 243-263.

(2) R. B. de Boer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1977, p. 265-270.

(3) D. C. Thorstenson et L. N. Plummer, *Amer. J. Sc.*, 277, 1977, p. 1203-1223.

(4) R. Gressens, soumis à *Geochim. Cosmochim. Acta.*

(5) W. A. Deer, R. A. Howie et J. Zussmann, *Rock Forming Minerals*, Longmans, London, 5, 1962, p. 189-197.

(6) A. I. Cohen et L. Gordon, *Talenta*, 7, 1961, p. 195-208.

Laboratoire de Géochimie des Eaux, Groupe du L.A. 196, *Université Paris-VII,*
75221 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Sur un facteur méconnu dans la dispersion des espèces oxydées de molybdène et de cobalt à la surface du support des catalyseurs d'hydrodésulfuration.* Note (*) de **Bernard Delmon, Paul Grange, Maria-Angelica Apecetche, Patricio Gajardo** et **Francis Delannay,** présentée par M. Paul Laffitte.

La présence d'une monocouche de molybdène Mo (VI) tétrahédrale entourée d'oxygènes à la surface de l'alumine γ est essentielle pour la dispersion de cobalt. Il résulte de cet effet la formation d'une bi-couche de Co-Mo, d'où les sulfures actifs seront issus, et d'aluminate, la formation des deux espèces étant intimement liée.

The presence of a monolayer of tetrahedral Mo (VI) *at the surface of* γ-Al_2O_3 *is essential for the dispersion of cobalt. Thus, from this effect results the formation of a bilayer of* Co-Mo, *precursor of the active sulfides, and cobalt aluminate. The formation of both species is strongly linked.*

La dispersion des espèces actives sur le support conditionne pour une part très importante l'activité d'un catalyseur. On sait encore peu de choses sur la dispersion des composés qui constituent les phases actives (principalement, ou exclusivement, des sulfures) dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration. Ces catalyseurs associent un élément du groupe VI *b* (Mo ou W) à un élément du groupe VIII (Fe, Co ou Ni) déposés généralement sur une alumine de transition. On commence à comprendre la raison pour laquelle le molybdène se disperse aisément : sous la forme précurseur, c'est-à-dire dans le catalyseur contenant les oxydes à partir desquels les sulfures se formeront pendant l'activation et la réaction, Mo (VI) forme une monocouche liée très fortement à la surface du support. Mais la situation restait confuse en ce qui concerne l'élément du groupe VIII. Nous avons mis en évidence dans un groupe de travaux faisant l'objet de la présente Note un mécanisme essentiel tendant à assurer une bonne dispersion du cobalt, sous forme d'oxyde, pris comme représentant du groupe VIII.

Un problème important, dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration contenant Co et Mo déposés sur alumine, est la formation d'aluminate de cobalt inactif [(1)-(5)], formation qu'il faut compenser par l'utilisation d'une plus grande quantité de cobalt. Schuit et coll. (6) dans un modèle connu, légèrement modifié au cours des années [(7)-(8)], avaient évoqué une association du cobalt avec l'alumine sous la monocouche de Mo (VI). D'autres auteurs avaient avancé des idées similaires dans le cas du cobalt [(9)-(11)] ou du nickel [(10)-(11)]. Néanmoins, les principaux facteurs conditionnant la formation de l'aluminate de cobalt et la dispersion du cobalt destiné à former l'espèce active ne ressortaient pas de ces travaux. En particulier, prévalait l'impression qu'il fallait, dans l'imprégnation, éviter, grâce à un dépôt antérieur de molybdène, le contact direct du cobalt avec le support, afin d'empêcher la formation d'aluminate. Cette impression était encore exprimée dans des travaux récents [(4), (12)]. La pratique semble contredire cette vue, puisque un grand nombre d'excellents catalyseurs industriels sont fabriqués par imprégnation simultanée des deux éléments.

Nous avons utilisé une série d'échantillons de composition atomique variable $r = Co/(Co+Mo)$, d'une teneur totale de 15 p. cent en $MoO_3 + Co_3O_4$, déposés sur alumine γ. Ces catalyseurs étaient obtenus par imprégnation successive du molybdène puis du cobalt et calcination à 500°C.

Les espèces suivantes ont été détectées :

— monocouche de Mo (VI) lié tétraédriquement à des atomes d'oxygène, caractérisée par une bande à 200-300 nm en spectroscopie de réflectance diffuse [(13)-(17)];

— Mo (VI) en couche multiple, analogue au paramolybdate massif, où Mo est en coordination octaédrique (bandes à 300-400 nm) [(13)-(17)];

— Co_3O_4 analogue à Co_3O_4 massif, identifiable au microscope électronique couplé à une microsonde ([18]), par des mesures de réductibilité avec H_2 ([19]) et aux caractéristiques du signal du Co en spectroscopie d'électron ([17]);

— $CoAl_2O_4$ qui donne une bande d'absorption à 500-700 nm en réflectance diffuse;

— une espèce mixte CoMo, qui fera l'objet d'un paragraphe suivant.

Le premier résultat important de l'étude est que la formation de $CoAl_2O_4$ ne s'observe paradoxalement pas lorsque le cobalt est seul présent, et qu'elle nécessite la présence d'une quantité notable de Mo ($r < 0,5$). Corrélativement, l'intensité relative du signal XPS du cobalt est beaucoup plus faible pour le catalyseur ne contenant que du cobalt que pour ceux contenant également du molybdène ($r=0,5$ et $r=0,75$).

Ce dernier fait indique une meilleure dispersion du cobalt. Mais le cobalt dispersé sur le support n'est pas uniquement sous forme d'aluminate : une autre espèce est également présente, qui semble être associée au molybdène ([20]), formant ce que nous appellerons une bi-couche. Les résultats suggèrent que la formation de l'aluminate et de la bi-couche vont de pair.

Le deuxième point important de l'étude concerne l'existence même de cette bi-couche et sa structure. Le cobalt de la bi-couche semble être un Co (II) en position tétraédrique; il est caractérisé par un déplacement du pic ESCA vers les plus hautes énergies de liaison (780,4 eV) et il est réductible par l'hydrogène (240-300°C), deux caractéristiques qui le distinguent nettement du cobalt de l'aluminate [([17])-([19])]. Ainsi, le molybdène aide puissamment à disperser le cobalt (la réciproque étant d'ailleurs vraie, bien qu'à un degré bien moindre), ce qui justifie le recours à la co-imprégnation pour préparer ces catalyseurs.

Il semble donc que l'effet dispersant du molybdène sur le cobalt ait deux effets intimement liés : la possibilité d'avoir après sulfuration une espèce active très dispersée et en contact intime avec le molybdène et la formation d'aluminate de cobalt. Cette dernière apparaîtrait ainsi comme la rançon inéluctable de la dispersion qui multiplie les contacts avec l'alumine. C'est donc la réactivité de l'alumine vis-à-vis du cobalt qu'il faudrait abaisser, si l'on désire maintenir maximale la fraction du cobalt active. Pour une réactivité donnée, le partage du cobalt doit donc dépendre de la température de calcination.

Si cette image est exacte, il doit en résulter que, si l'on imprègne le cobalt avant le molybdène, la quantité de la bi-couche formée est considérablement réduite, mais que les caractéristiques de la bi-couche ne sont pas différentes de celles obtenues si le molybdène est imprégné d'abord. Ceci est qualitativement confirmé. Pour une large série de catalyseurs, il a été montré que la relation entre l'activité catalytique et le rapport entre la quantité de Co et la quantité de molybdène dans la bi-couche est conservée ([5]) : la synergie maximale n'est pas déplacée, mais l'activité, présumée proportionnelle à l'étendue de la bi-couche, est réduite. Ceci suggère l'identité des bi-couches.

Le modèle que nous proposons semble plus réaliste que ceux présentés antérieurement. En particulier, il tient aisément compte des imperfections dans les processus d'imprégnation et de calcination, imperfections qui peuvent favoriser la formation de MoO_3 ou de Co_3O_4 massiques aux dépens de la bi-couche. L'autre avantage du modèle est d'être plus général : ce modèle semble pouvoir s'appliquer, dans ses grandes lignes, à des supports comme la silice ([21]).

(*) Séance du 25 septembre 1978.

(1) J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3, 1964, p. 154.

(2) J. M. J. G. Lipsch et G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, 15, 1969, p. 163.

(3) J. M. J. G. Lipsch et G. D. A. Schuit, *J. Catal.*, 15, 1969, p. 174.

([4]) P. K. Gour, S. N. Upadhyay, J. S. Tiwari, E. K. Ghosh, N. B. Bhattacharyya et S. P. Sen, *J. Res. Inst. Catal.*, Hokkaido Univ., 25, 1977, p. 91.

([5]) R. I. Declerck-Grimee, P. Canesson, R. M. Friedman et J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 889.

([6]) G. C. A. Schuit et B. C. Gates, *A. I. Ch. E.*, 19, 1973, p. 417.

([7]) V. H. J. de Beer et G. C. A. Schuit, *Preparation of Catalysts,* B. Delmon, P. A. Jacobs et G. Poncelet, éd., Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 343.

([8]) V. H. J. de Beer et G. C. A. Schuit, *Ann. New York Acad. Sc.*, 61, 1976, p. 272.

([9]) M. Lojacono, A. Cimino et G. C. A. Schuit, *Gazz. Chim.Ital.*, 103, 1973, p. 1281.

([10]) R. Mone, *Preparation of Catalysts,* B. Delmon, P. A. Jacobs et G. Poncelet, éd. Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 381.

([11]) R. Mone, L. Moscou, *Amer. Chem. Soc. Div., Petrol. Chem.*, 48, 1975.

([12]) V. H. J. de Beer, M. J. M. van der Aalst, C. J. Machiels et G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, 43, 1976, p. 78.

([13]) W. K. Hall et M. Lojacono, *Proceedings VIth Int. Cong. Catalysis,* G. C. Bond, P. B. Wells et F. C. Tompkins, éd., The Chemical Society, London, 1976, p. 246.

([14]) J. R. Tomlinson, R. U. Keeling, G. T. Rymer et J. M. Bridges, *Proceedings IIth Int. Cong. Catalysis*, Technip, Paris, 1961, p. 1831.

([15]) J. H. Ashley et P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 2821.

([16]) J. H. Ashley et P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc*, (A), 1969, p. 2730.

([17]) P. Gajardo, P. Grange et B. Delmon (à paraître).

([18]) F. Delannay, P. Gajardo et P. Grange (à paraître).

([19]) P. Gajardo, P. Grange et B. Delmon (à paraître).

([20]) J. Grimblot, J. Pommery et J. P. Beaufils, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 331.

([21]) D. Pirotte, P. Gajardo, P. Grange et B. delmon (à paraître).

Groupe de Physicochimie minérale et de Catalyse, Université catholique de Louvain, place Croix-du-Sud, 1, 1348 *Louvain-La-Neuve, Belgique.*

PHOTO-ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction de solutions mercuriques à la surface du dioxyde de titane sous illumination.* Note (*) de **Paul Clechet, Claude Martelet, Jean-René Martin** et **René Olier,** présentée par M. Gaston Charlot.

Les auteurs montrent que sous illumination la photoréduction spontanée de solutions de sels de mercure (II) à la surface de TiO_2 est possible. A partir de chlorure mercurique elle conduit, selon la concentration de la solution, au dépôt de calomel ou de mercure métallique. A partir de nitrate le dépôt est toujours obtenu sous forme métallique. Le procédé peut présenter de l'intérêt dans le domaine de la dépollution.

Spontaneous deposit at illuminated TiO_2 *surface was obtained from aqueous mercuric solutions. With mercury (II) chloride solutions, deposit occurred as calomel from concentrated solutions and as metal from diluted solutions* ($\leq 10^{-4}$ M). *With nitrate solutions, mercury was always obtained as a metallic deposit. With platinized* TiO_2 *surface an enhancement of the deposit rate was observed. This process could be useful for mercury depollution.*

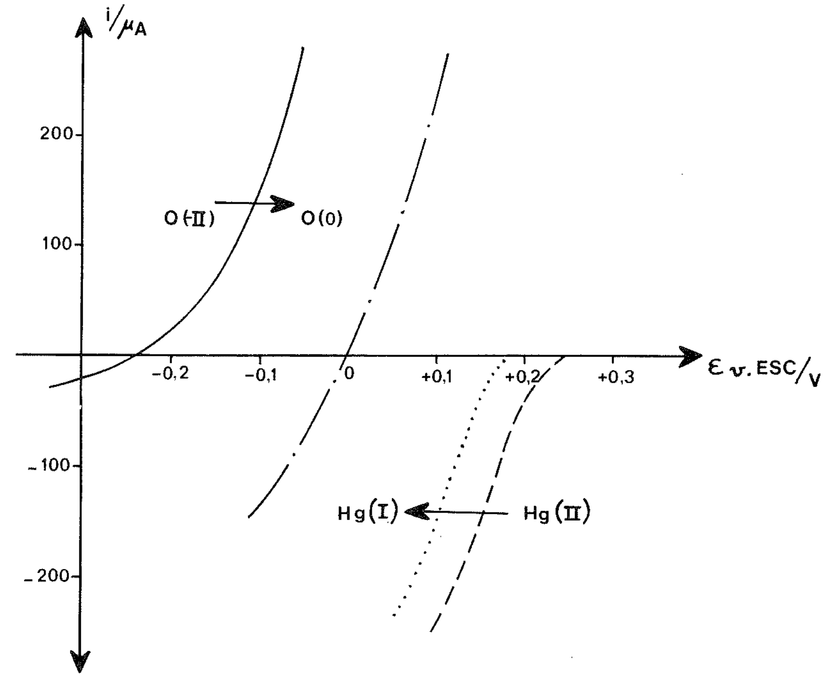
Outre leur utilisation comme force motrice dans des cellules photogalvaniques [(1), (2)], les paires électron-trou crées par l'illumination d'un semi-conducteur, plongé dans une solution électrolytique, peuvent également servir à entretenir des réactions d'oxydoréduction photo-assistées à sa surface (3). Il n'y a alors plus de transfert des porteurs majoritaires du semi-conducteur vers une contre électrode, mais développement simultané à cette surface des deux réactions d'échange électronique associées, d'oxydation par les trous et de réduction par les électrons, par un processus rappelant celui de la corrosion.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type *n*, de telles réactions sont observables si la courbe voltampérométrique correspondant à la photo-oxydation par les trous du réducteur d'un premier couple redox, s'élève à partir d'un potentiel plus négatif que la courbe correspondant à la réduction, par les électrons et dans l'obscurité, de l'oxydant d'un deuxième couple. Selon que la réaction globale est endo, ou exo-ergonique il s'agit de photo-électrosynthèse ou de photo-électrocatalyse.

Récemment, un certain nombre de réactions photo-induites sur TiO_2 ont été décrites [(4)-(10)] dont certaines concernent des dépôts métalliques [(9), (10)]. Malgré sa large bande interdite (3 eV), ce matériau conserve en effet, de par sa grande stabilité chimique dans l'eau sous illumination et sa facilité d'élaboration, en couche mince ou en poudre, un grand intérêt. Ceci est particulièrement vrai quand le taux de conversion de l'énergie solaire n'est pas un critère de choix décisif. C'est le cas du procédé d'élimination des ions mercuriques dans les eaux que nous décrivons ci-dessous, procédé susceptible de présenter de l'intérêt dans le domaine de la dépollution.

Conditions opératoires. — Les plaques photosensibles (15 cm^2) sont obtenues par oxydation anodique de feuilles de titane (Ugine UT 40) en milieu 1 M H_2SO_4 à 150 V. Elles sont utilisées pour le tracé des courbes voltampérométriques en milieu $NaNO_3$ 1 M à l'aide d'un montage classique à trois électrodes dans une cellule munie d'une fenêtre de quartz. L'illumination est assurée par une lampe au xénon haute pression « Osram » de 250 W et d'un dispositif focalisateur. Les essais de dépôt se font par illumination verticale des plaques par une lampe à vapeur de mercure « Philips » HPK 125. Les solutions mercuriques sont préparées à partir de $HgCl_2$ et de $Hg(NO_3)_2$ « Prolabo ». Les quantités de mercure déposées sont évaluées par dosage par spectrométrie d'absorption atomique (« Perkin-Elmer » E 306) des ions mercuriques restant en solution. Le platinage des électrodes est obtenu par réduction cathodique de solutions à 1 % d'acide chloroplatinique et 0,002 5 % d'acétate de plomb.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'allure des courbes voltampérométriques obtenues sur électrodes de TiO_2 sous illumination en l'absence d'ions mercuriques et dans l'obscurité, puis sous illumination, en présence d'ions mercuriques sont représentées sur la figure 1. La partie anodique de la courbe en trait plein correspond à la photo-oxydation, par les trous, des ions OH^- en oxygène [11] et la courbe en pointillés à la réduction des ions mercuriques dans l'obscurité à la surface de TiO_2. La disposition de ces courbes montre que sous illumination cette réduction des ions mercuriques, accompagnée d'un dégagement d'oxygène,



Courbes voltampérométriques obtenues en l'absence de $HgCl_2$ sut TiO_2 illuminé (———), en présence de $HgCl_2$ 10^{-3} M sur TiO_2 dans l'obscurité (......), sur TiO_2 platiné dans l'obscurité (- - - -) et sur TiO_2 illuminé (- · - · -).

peut être théoriquement obtenue de façon spontanée. L'illumination d'une plaque plongée dans 100 ml d'une solution $HgCl_2$ 10^{-3} M conduit en effet rapidement à la formation d'un dépôt blanc que l'on a pu identifier, par fluorescence X (pics du chlore et du mercure) et diffraction X, comme étant du calomel. Le dépôt, uniforme, recouvre toute la plaque illuminée. Des expériences conduites dans l'obscurité, sous illumination à l'aide d'une plaque de titane non oxydée ou encore en interposant un filtre « Corning Glass » CS 3-68 qui arrête les photons de longueur d'onde inférieure à 5 000 Å, se sont toutes révélées négatives. La masse de mercure déposée par unité de temps augmentant avec l'intensité lumineuse, tout ceci confirme que le dépôt résulte bien de la création de paires électron-trous par excitation bande à bande du TiO_2.

Pour une distance lampe-solution de 15 cm, la vitesse initiale de dépôt est d'environ 3 μg de mercure (sous forme de calomel) par centimètre carré et minute. Elle décroît par la suite, sans doute à cause de l'épaississement progressif du dépôt et de l'appauvrissement de la solution. Au bout de 15 h, 60 % environ du mercure est déposé.

Nous avons observé que le platinage partiel de nos plaques permettait dans certaines conditions d'augmenter d'environ 50 % l'efficacité du processus. Ceci résulte sans doute, comme le montre la figure 1, de la diminution de la surtension de dépôt du calomel. L'observation à la microsonde « Camebax » montre du reste que le dépôt se fait alors de préférence sur les parties platinées de la plaque qui jouent le rôle de cathode. Contrairement à ce qu'a observé Wrighton (9) pour des dépôts de cuivre, celui de calomel se fait uniquement sur la partie éclairée des plaques.

Bien que la limite de sensibilité de la méthode n'ait pas encore pu être établie, des traces de dépôt ont cependant été observées sans difficulté au microscope optique (G × 200) à partir de solutions 10^{-6} M en $HgCl_2$. Pour de telles solutions ($\leq 10^{-4}$ M) le dépôt se fait alors sous forme de mercure métallique. La réaction de réduction n'est plus alors limitée au passage du mercure (II) au mercure (I) car le produit de solubilité du calomel n'est pas atteint. Le même résultat est obtenu à partir de solutions de nitrate mercurique à toute concentration : la formation de gouttelettes de mercure à la surface de TiO_2 est alors observable à l'œil nu.

Des expériences conduites sous illumination solaire, par bon ensoleillement, ont montré que la vitesse de dépôt initiale était supérieure de 20 à 60 % aux résultats obtenus sous illumination artificielle dans les conditions décrites ci-dessus. D'autres expériences effectuées à partir d'eau de mer ont montré qu'un excès d'ion chlorure ne gênait pas la formation du dépôt.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) H. GERISCHER, *Solar Power and Fuels*, J. R. BOLTON, éd., Acad. Press. Inc., London, 1977, p. 77.
(2) P. CLECHET, F. JUILLET, J. R. MARTIN et R. OLIER, Colloque International sur l'Énergie Solaire, C.N.R.S.-C.N.E.S., Toulouse, 1-5 mars 1976, p. 445.
(3) T. FREUND et W. P. GOMES, *Catal. Rev.*, 3, 1969, p. 1.
(4) S. N. FRANK et A. J. BARD, *J. Phys. Chem.*, 81, (15), 1977, p. 1484.
(5) B. KRAEUTLER et A. J. BARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, (23), 1977, p. 7729.
(6) B. KRAEUTLER et A. J. BARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 2239.
(7) T. INOUE, T. WANATABE, A. FUJISHIMA et K. HONDA, *Chem. Letters*, 1977, p. 1073.
(8) M. MIYAKE, H. YONAYAMA et H. TAMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 50, (6), 1977, p. 1492.
(9) F. MÖLLERS, H. J. TOLLE et R. MEMMING, *J. Electrochem. Soc.*, 121, (9), 1974, p. 1160.
(10) M. S. WRIGHTON, P. T. WOLCZANSKI et A. B. ELLIS, *J. Solid. State Chem.*, 22, 1977, p. 17.
(11) P. CLECHET, F. JUILLET, J. R. MARTIN et R. OLIER, *J. Chim. phys.*, 73, (4), 1976, p. 396.

Laboratoire de Chimie,
École Centrale de Lyon, B.P. n° 163, 69130 *Écully.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur une nouvelle série de composés du rhénium VII : les perrhénates doubles de sodium et de lanthanides.* Note (*) de **Zahoua Aït Ali Slimane, Jean-Paul Silvestre** et **William Freundlich,** présentée par M. Jean Wyart.

Synthèse à l'état solide ou en solution et étude radiocristallographique des perrhénates doubles de sodium et de lanthanides de structure hexagonale NaLn $(ReO_4)_4$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er) et des tétrahydrates de structure quadratique NaLn $(ReO_4)_4$, 4 H_2O (Ln = Eu, Gd, Er, Lu).

Synthesis by solid state reaction or in aqueous solution and radiocrystallographical study of the hexagonal sodium-rare earth perrhenates NaLn $(ReO_4)_4$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er) *and of the tetragonal tetrahydrates* NaLn $(ReO_4)_4$, 4 H_2O (Ln = Eu, Gd, Er, Lu).

Le développement récent de la cristallochimie des dérivés oxygénés du rhénium heptavalent a permis de mettre en évidence de nouvelles séries de composés notamment les perrhénates doubles d'actinides tétravalents avec les alcalins [(1), (2), (3)].

Ainsi dans le système Th $(ReO_4)_4$-Na (ReO_4) on identifie trois phases : $Na_2Th_5(ReO_4)_{22}$, NaTh $(ReO_4)_5$ et Na_2Th $(ReO_4)_6$. Cette dernière, de structure hexagonale, est isotype des perrhénates d'éléments trivalents tels les lanthanides Ln $(ReO_4)_3$ (Ln = Eu à Lu) (4) et l'américium Am $(ReO_4)_3$ (1).

Il nous est apparu intéressant d'élargir cette recherche aux perrhénates doubles de lanthanides avec les alcalins. La présente Note concerne l'étude des systèmes Ln $(ReO_4)_3$-Na (ReO_4). Dans tous les systèmes explorés (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er), on met en évidence une seule phase nouvelle correspondant au mélange équimoléculaire : les perrhénates doubles NaLn $(ReO_4)_4$. Ces composés sont obtenus par réaction à l'état solide entre les perrhénates correspondants Ln $(ReO_4)_3$ et Na (ReO_4) après recuit entre 500-600°C pendant 15 h.

A partir de l'europium, les perrhénates doubles sont sensibles à l'humidité et un tétrahydrate NaLn $(ReO_4)_4$, 4 H_2O est identifié pour Ln = Eu, Gd, Er, Lu. Cette propriété permet l'obtention de ces perrhénates doubles en solution aqueuse, par dissolution de l'oxyde de lanthanide Ln_2O_3 et du perrhénate de sodium Na (ReO_4) dans l'acide perrhénique bouillant, puis évaporation à sec. Le résidu, qui est le tétrahydrate, donne le composé anhydre vers 250-300°C.

Les spectres de diffraction X indiquent que tous les perrhénates doubles NaLn $(ReO_4)_4$ sont isotypes (tableau I). L'étude d'un monocristal de NaNd $(ReO_4)_4$ a permis de déterminer qu'ils cristallisent dans le système hexagonal de symétrie P 6_3 avec les paramètres :

Ln	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Er
a (Å)	10,064	10,018	9,981	9,970	9,947	9,914
c (Å)	6,443	6,363	6,303	6,283	6,266	6,159

Les spectres de diffraction X des tétrahydrates sont tous analogues (tableau II). L'étude d'un monocristal de NaGd $(ReO_4)_4$, 4 H_2O montre qu'ils cristallisent dans le système quadratique de symétrie P $\bar{4}$ *n* 2 avec les paramètres :

Ln	Eu	Gd	Er	Lu
a (Å)	12,508	12,490	12,404	12,351
c (Å)	5,738	5,727	5,726	5,723

TABLEAU I

$NaGd(ReO_4)_4$

d (Å)	I/I_1	h k l	d (Å)	I/I_1	h k l
8,614	12	1 0 0	2,258	34	2 1 2
5,067	8	1 0 1	2,232	10	3 1 1
4,974	2	1 1 0	2,154	2	4 0 0
4,307	3	2 0 0	2,117	9	3 0 2
3,896	73	1 1 1	2,037	9	4 0 1
3,550	100	2 0 1	1,976	6	3 2 0
3,256	50	2 1 0	1,926	6	1 1 3
3,133	33	0 0 2	1,900	6	3 1 2
2,944	2	1 0 2	1,885	21	3 2 1
2,889	31	2 1 1	1,880	30	4 1 0
2,651	8	1 1 2	1,801	4	4 1 1
2,610	4	3 0 1	1,775	8	4 0 2
2,534	2	2 0 2	1,758	6	2 1 3
2,389	5	3 1 0	1,672	6	3 2 2

TABLEAU II

$NaGd(ReO_4)_4, 4H_2O$

d (Å)	I/I_1	h k l	d (Å)	I/I_1	h k l
5,586	36	2 1 0	2,678	4	4 1 1
5,206	88	1 0 1	2,603	10	2 0 2
4,416	4	2 2 0	2,548	7	2 1 2
3,999	65	2 1 1	2,510	4	4 2 1
3,950	35	3 1 0	2,450	2	5 1 0
3,464	42	3 2 0	2,403	7	2 2 2
3,368	26	3 0 1	2,290	7	5 0 1 / 4 3 1
3,251	100	3 1 1			
3,029	36	4 1 0	2,252	2	5 1 1
2,964	5	3 2 1	2,207	12	3 2 2
2,864	14	0 0 2	2,150	14	5 2 1
2,793	16	4 2 0	2,081	11	4 1 2
2,724	3	1 1 2	2,053	8	3 3 2

Il est remarquable que les perrhénates doubles de lanthanides identifiés $NaLn(ReO_4)_4$ soient isostructuraux avec les perrhénates $Am(ReO_4)_3$ (1) et $Ln(ReO_4)_3$ (4).

On peut considérer que la structure des perrhénates $NaLn(ReO_4)_4$ résulte d'une substitution isomorphe compensée dans la structure lacunaire de $Ln(ReO_4)_3$:

$$[Eu(ReO_4)_3]_6 \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{c} 6\,Eu^{3+} + 3\,\square \\ = \\ 4{,}5\,Na^{+} + 4{,}5\,La^{3+} \end{array} \right\} \leftrightarrow [NaLa(ReO_4)_4]_{4,5}.$$

(*) Séance du 2 octobre 1978.

(1) J.-P. SILVESTRE, W. FREUNDLICH et M. PAGES, *Rev. Chim. Min.*, 14, (2), 1977, p. 225.
(2) D. ARGELES, J.-P. SILVESTRE et W. FREUNDLICH, *Rev. Chim. Min.*, 15, (3), 1978, p. 248.
(3) J.-P. SILVESTRE, *Rev. Chim. Min.* (à paraître), 1978.
(4) M. B. VARFOLOMEEV et V. E. PLYUSHCHEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 182.

Université Pierre-et-Marie-Curie, Laboratoire de Chimie minérale, E.R. 9, *C.N.R.S.*, Tour 54, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur les systèmes* TiS_2-A_2S (A = Na et K). Note (*) de **Pierre Colombet, Michel Danot, Jean-Claude Jumas** et **Étienne Philippot,** présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude des systèmes TiS_2-A_2S (A = Na et K) a permis de mettre en évidence les phases nouvelles de formule Na_2TiS_3, K_2TiS_3, K_4TiS_4 et K_8TiS_6. Parmi elles Na_2TiS_3 isotype de Na_2SnS_3 et K_4TiS_4 ont été caractérisées par leurs constantes cristallographiques.

The study of TiS_2-A_2S *systems (with* A = Na *and* K) *allowed us to synthesize new compounds with* Na_2TiS_3, K_2TiS_3, K_4TiS_3 *and* K_8TiS_6 *formula. Among them* Na_2TiS_3 *isostructural with* Na_2SnS_3 *and* K_4TiS_4 *were characterized by their crystallographic cell constants.*

Les sulfures lamellaires MS_2, de type structural iodure de cadmium, ont fait l'objet de nombreuses études et ont notamment permis la préparation avec des métaux alcalins, de composés intercalaires qui présentent un grand intérêt lié à leurs structures et à leurs propriétés physiques. Ainsi parmi les nombreuses séries isolées les dérivés $ATiS_2$ et $ASnS_2$ (A = alcalins) sont isotypes et possèdent des structures qui découlent du type CdI_2 dans lesquelles titane et étain adoptent une coordination 6 octaédrique (1). Dans les composés sulfurés ternaires du titane, cet élément est toujours en coordination octaédrique (2) alors que pour les composés de l'étain l'étude structurale des phases isolées dans les systèmes SnS_2-sulfures de métaux alcalins ou alcalino-terreux a conduit à la mise en évidence de coordinences variées pour cet élément [(3), (4)]. A la vue de ces résultats il était donc intéressant d'étudier les systèmes TiS_2-A_2S (A = Na et K).

Ces deux systèmes ont été étudiés par réactions dans l'état solide des différents sulfures binaires dont le mode de préparation a été décrit par ailleurs [(2), (3)]. Ces réactions sont effectuées en tubes de quartz scellés sous vide (10^{-3} mm.Hg) pour diverses valeurs du rapport $n = A_2S/TiS_2$. De façon générale chaque mélange après avoir été chauffé à 350°C pendant 1 jour est porté à 600°C pendant 1 semaine. Le produit de chaque réaction est alors étudié par analyse radiocristallographique. Ces composés étant extrêmement hygroscopiques toutes ces manipulations sont effectuées en boîte sèche sous atmosphère de gaz inerte.

I. SYSTÈME Na_2S-TiS_2. — Dans ce système une phase nouvelle a été isolée pour une valeur de $n = 1$ qui correspond à la formule Na_2TiS_3. L'examen de son diagramme de diffraction X sur poudre permet de supposer une isotypie possible avec Na_2SnS_3. En effet, tout comme pour Na_2SnS_3 les raies les plus intenses du diagramme, que nous qualifierons de raies de sous-structure, s'indexent avec une maille rhomboédrique dont les paramètres hexagonaux sont A = 3,708 Å et C = 19,58 Å. Pour rendre compte de la totalité des raies du diagramme et donc des raies de sur-structure il est nécessaire d'envisager une maille hexagonale six fois plus grande dont les paramètres sont $a = A\sqrt{3} = 6{,}42$ Å et $c = 2\,C = 39{,}17$ Å. Les données cristallographiques de Na_2TiS_3 sont rassemblées dans le tableau I qui rappelle également celles de Na_2SnS_3. La contraction de maille lorsque l'on passe de l'étain au titane est en bon accord avec leur différence de rayon ionique. Dans cette hypothèse d'isotypie, la structure de Na_2SnS_3 (5) étant de type NaCl déformé, les atomes de sodium et de titane occupent les sites octaédriques de l'empilement cubique compact des atomes de soufre. Cette hypothèse est confirmée par l'examen des intensités des raies

TABLEAU I

Données cristallographiques relatives à Na_2TiS_3 et Na_2SnS_3

	Na_2TiS_3	Na_2SnS_3 (3)
Maille de sous-structure rhomboédrique	A = 3,708(3) Å	A = 3,834(2) Å
	C = 19,58(1) Å	C = 19,876(9) Å
	V = 233 Å³	V = 253 Å³
	Z = 2	Z = 2
Maille réelle hexagonale...	a = 6,422(6) Å	a = 6,640(3) Å
	c = 39,17(3) Å	c = 39,75(2) Å
	V = 1398 Å³	V = 1518 Å³
	Z = 12	Z = 12

Indexation, distances réticulaires mesurées et calculées et intensités relatives des différents plans de diffraction du diagramme de poudre

H K L (sous-structure)	$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I
0 0 3	0 0 6	6,53	6,50	F
–	1 0 0	5,56	5,55	ff
–	1 0 1	5,51		
–	1 0 2	5,35	5,33	ff
–	1 0 4	4,84	4,86	ff
1 0 1	1 1 2	3,169	3,167	ff
–	1 1 5	2,971	2,968	ff
1 0 4	1 1 8	2,685	2,685	TF
0 0 9	0 0 18	2,176	2,174	ff
1 0 7	1 1 14	2,109	2,106	f
0 1 8	1 1 16	1,947	1,950	m
–	1 0 19	1,933	1,934	ff
1 1 0	3 0 0	1,854	1,854	m
1 1 3	3 0 6	1,784	1,785	ff
0 0 12	0 0 24	1,632	1,632	f
0 1 11	1 1 22	1,557	1,559	ff
0 2 4	2 2 8	1,526	1,528	f

« sensibles » ([6]) qui sont caractéristiques d'un empilement cubique compact des atomes de soufre. L'occupation des sites octaédriques par les atomes de sodium et de titane est parfaitement logique si l'on se réfère aux travaux concernant les composés intercalaires Na_xTiS_2 ([7]).

II. SYSTÈME K_2S-TiS_2. — Trois phases nouvelles ont été isolées pour des valeurs de $n = 4$, 2 et 1 auxquelles correspondent les formules K_8TiS_6, K_4TiS_4 et K_2TiS_3.

Pour des valeurs de $n < 1$, c'est-à-dire dans la région riche en TiS_2, il existe probablement une autre phase dont la composition n'a pu encore être déterminée.

La phase K_4TiS_4 a pu être préparée sous forme de monocristaux. Pour cela le mélange 2 K_2S, 1 TiS_2 après avoir été porté à 600°C pendant 1 semaine a été refroidi lentement (4°C/h). L'étude cristallographique effectuée à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger a permis de déterminer les groupes d'espace possibles et les paramètres cristallins. Ces derniers ont été affinés à l'aide des données du diagramme de diffraction X sur poudre

TABLEAU II

Données cristallographiques relatives à K_4TiS_4

Maille hexagonale..............	a = 19,71(2) Å
Groupes d'espace P 6_3..........	c = 10,29(1) Å
P $6_3/m$, P 6_3 2 2................	V = 3 462 $Å^3$

Indexation, distances réticulaires observées (d_{obs}), *calculées* (d_{calc}) *et intensités relatives des différents plans de diffraction du diagramme de poudre* (*)

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I
1 1 1	7,11	7,07	f
4 1 1	3,50	3,517	m
3 3 0	3,28	3,275	m
4 0 2	3,28		
5 0 1	3,24	3,240	F
1 1 3	3,23		
2 0 3	3,181	3,157	m
3 3 1	3,129		
2 1 3	3,027	3,025	F
4 1 2	3,017		
4 3 1	2,707	2,712	F
5 3 0	2,438	2,446	m
7 0 0	2,438		
4 4 1	2,396	2,396	f
2 1 4	2,388		
6 2 1	2,307	2,313	f
7 1 0	2,261	2,268	f

TABLEAU III

Diagrammes de poudre des phases K_2TiS_3 *et* K_8TiS_6 (*)

K_2TiS_3		K_8TiS_6	
d_{obs}	I	d_{obs}	I
6,70	m	5,74	m
5,78	f	5,21	f
3,490	F	3,558	m
3,240	F	3,426	m
3,129	F	3,206	TF
3,055	F	3,097	m
2,900	f	2,796	F
2,794	f	2,619	f
2,696	F	2,512	m
2,554	m	2,381	m
2,421	m	2,262	F
2,348	m	–	–
2,253	m	–	–

(*) Ces diagrammes ne présentent aucune raie d'intensité observable pour des valeurs de d inférieures à 2,25.

et sont rassemblés dans le tableau II qui regroupe également l'indexation, les distances réticulaires mesurées et calculées et les intensités relatives des différents plans de diffraction du diagramme de poudre.

Le tableau III rassemble les diagrammes de poudre des phases K_8TiS_6 et K_2TiS_3. Pour la phase K_2TiS_3 l'examen du diagramme de poudre et sa comparaison avec ceux de Na_2TiS_3 ou Na_2SnS_3 ne permettent pas d'envisager une isotypie possible. Tous les essais de préparation de monocristaux de ces deux dernières phases K_8TiS_6 et K_2TiS_3 sont restés sans résultats.

(*) Séance du 2 octobre 1978.

(1) A. LE BLANC et J. J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 786.
(2) M. DANOT, *Thèse de Doctorat d'État*, Nantes, 1973.
(3) J. C. JUMAS, *Thèse de Doctorat d'État*, Montpellier, 1975.

([4]) J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT et M. MAURIN, *J. Solid State Chem.*, 23, 1978, p. 155-177.

([5]) W. MARK, O. LINDQVIST, J. C. JUMAS et E. PHILIPPOT, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 2620-2638.

([6]) J. COUSSEAU, L. TRICHET et J. ROUXEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 872.

([7]) J. ROUXEL, M. DANOT et J. BICHON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3130.

P. C. et M. D. : *Laboratoire de Chimie du Solide*, L.A. 279,
Faculté des Sciences, chemin de la Houssinière, 44072 *Nantes Cedex*;

J.-C. J. et E. P. : *Laboratoire de Chimie minérale* C, *Chimie des Matériaux, E.R.A.* 314,
Université des Sciences et Techniques de Montpellier,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex*.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Étude cristallographique du système* FeS-Ga_2S_3. — Note (*) de **Leïla Dogguy-Smiri, Marie-Paule Pardo** et **Nguyen-Huy Dung,** transmise par M. Félix Bertaut.

Huit phases intermédiaires sont identifiées dans ce système : $Fe_2Ga_2S_5$ dont deux termes polytypes ont été isolés; $FeGa_2S_4$ α trigonale; $FeGa_2S_4$ β surstructure orthorhombique de la wurtzite de type $ZnAl_2S_4$; une phase non-stœchiométrique, surstructure quadratique de la blende de type $CdGa_2S_4$; $FeGa_4S_7$ surstructure de la wurtzite; et dans les régions riches en Ga_2S_3, une phase non-stœchiométrique de type Ga_2S_3 β et deux solutions solides tétraédriques de type blende et de type wurtzite. Les conditions d'existence de ces phases sont précisées en température et en composition.

Eight intermediate phases are observed in this system: $Fe_2Ga_2S_5$, *for which two polytypic terms are isolated;* $FeGa_2S_4$ α *trigonal;* $FeGa_2S_4$ β *orthorhombic superstructure of the wurtzite with the* $ZnAl_2S_4$ *type; a non-stoichiometric phase, tetragonal superstructure of the blende, with the* $CdGa_2S_4$ *type;* $FeGa_4S_7$, *a superstructure of the wurtzite; in the* Ga_2S_3*-rich regions, a non-stoichiometric phase of the* Ga_2S_3 β *type and two tetrahedral solid solutions of the blende and wurtzite types.*
The temperature and composition conditions of existence of these phases are determined.

Cette Note est consacrée à l'inventaire cristallographique des phases présentes dans le système FeS-Ga_2S_3, en prélude à l'établissement du diagramme de phase. Une étude semblable a été auparavant consacrée au système MnS-Ga_2S_3 [(1), (2)] auquel nous nous référons lorsque des isotypies ou des analogies structurales seront mises en évidence.

Aucune étude n'a été consacrée jusqu'ici à ce sujet.

En raison de l'existence de nombreuses phases intermédiaires nous avons cherché à caractériser chaque type structural par des diagrammes de monocristaux et à préciser le domaine de composition par des diagrammes de Guinier Lenné.

Les compositions sont définies par le rapport atomique

$$n=\frac{\mathrm{Fe}}{\mathrm{Fe}+\mathrm{Ga}}.$$

COMPOSÉ $Fe_2Ga_2S_5$. — Les diagrammes de poudre de ce composé sont très analogues à ceux du composé $Mn_2Ga_2S_5$, dont le réseau trigonal a pour paramètres :

$a=3{,}72$ Å, $c=15{,}24$ Å, $c/a=4{,}097$.

Mais les diverses séries de cristaux que nous avons isolés sont maclés et conduisent à des mailles pseudotrigonales de paramètres c 2 ou 3 fois plus grands que le précédent. Il s'agit très certainement d'un phénomène de polytypisme, qui n'était pas encore signalé dans ce type structural. Nous n'avons pas réussi, jusqu'ici, à obtenir un cristal de $Fe_2Ga_2S_5$ correspondant à la maille fondamentale.

Le composé $Mn_2Ga_2S_5$ est isotype de $Mg_2Al_2Se_5$, dont la structure a été décrite par Dotzel, Schäfer et Schön (3).

COMPOSÉ $FeGa_2S_4$. — Ce composé est dimorphe. Son point de transition est observé par analyse thermique différentielle vers 1 054°C.

Ces deux variétés, de couleur noire, semblent être stœchiométriques.

L'étude d'un monocristal de la forme α de basse température par les méthodes de Weissenberg et précession met en évidence un réseau trigonal de paramètres :

$a=3{,}67$ Å, $c=12{,}07$ Å, $c/a=3{,}29$.

La masse volumique calculée avec une formule par maille est 3,82 g.cm^{-3}.

La forme de haute température β est isotype de $ZnAl_2S_4$, composé dont la structure a été décrite par Steigmann (⁴). C'est une surstructure d'un réseau de wurtzite déformée de façon orthorhombique. Le groupe spatial est $Pna2_1$. Les paramètres, déterminés sur les diagrammes de Weissenberg, valent :

$a = 12{,}98$ Å, $b = 7{,}49$ Å, $c = 6{,}09$ Å.

La masse volumique calculée pour $Z = 4$ est $\rho = 3{,}61$ g.cm^{-3}.

Dans cette structure, le fer et le gallium ont, l'un et l'autre, des environnements tétraédriques de soufre.

PHASE NON STŒCHIOMÉTRIQUE $Fe_{1-x}Ga_{2+(2x/3)}S_4$. — Au voisinage de $FeGa_2S_4$, et pour des compositions plus riches en Ga_2S_3, existe une phase de couleur rouge foncé, isotype de $CdGa_2S_4$. Une phase très comparable dénommée φ_6, a été observée dans le système MnS-Ga_2S_3 (²), et sa structure cristalline résolue par Dogguy-Smiri, Nguyen et Pardo (⁵) conduit à la composition $Mn_{0,75}Ga_{2,17}S_4$. C'est une surstructure quadratique de la blende. Les diagrammes de Guinier Lenné de $FeGa_2S_4$ sont exempts de raies étrangères pour les compositions comprises entre $n = 0{,}20$ et $n = 0{,}30$. Pour $n = 0{,}25$, les paramètres ont pour valeurs :

$a = 5{,}283$ Å, $c = 10{,}43$ Å, $c/a = 1{,}974$.

La maille contient deux formules $Fe_{1-x}Ga_{2+(2x/3)}S_4$, avec $x = 0{,}27$, et la masse volumique est de 3,66 g.cm^{-3}. Cette phase n'est stable que dans un domaine de température compris entre 540 et 1 015°C.

COMPOSÉ $FeGa_4S_7$. — Au niveau de la composition $n = 0{,}20$, les diagrammes de Guinier Lenné des produits recuits à 500°C dérivent de ceux de type wurtzite. Sur ces diagrammes apparaissent de nombreuses réflexions de surstructure. De plus la plupart des réflexions du sous-réseau wurtzite se dédoublent et celui-ci présente une distorsion orthorhombique, avec les paramètres :

$a = 3{,}72$ Å, $b = 6{,}34$ Å, $c = 6{,}02$ Å.

Une étude structurale sur monocristal est en cours.

La décomposition de cette phase se situe à 540°C.

SOLUTIONS SOLIDES DANS LA RÉGION RICHE EN Ga_2S_3. — Par addition de FeS en petites proportions à Ga_2S_3, on observe, suivant la température, les trois phases suivantes :

1° *Une phase non stœchiométrique de type* Ga_2S_3 β. — Rappelons que le sulfure de gallium Ga_2S_3 peut exister sous plusieurs formes qui sont toujours des surstructures de la wurtzite. La variété α normalement rencontrée est monoclinique, et sa structure vient d'être décrite par Collin et coll. (⁶). Au-dessus de 1 000°C, Ga_2S_3 existe sous une forme β hexagonale, susceptible d'être obtenue par trempe, et dont la structure a été décrite par Hahn et Frank (⁷), mais que nous n'avons pas pu préparer sous forme monocristalline. Nous avons constaté que cette structure hexagonale était également obtenue cette fois à température peu élevée, quand de faibles quantités de MnS ou de FeS sont ajoutées à Ga_2S_3.

Dans le système FeS-Ga_2S_3, cette phase se décompose à 690°C. Ses paramètres, déterminés sur des produits préparés à 600°C, valent :

pour $n=0{,}10$, $a=6{,}39$ Å, $c=18{,}07$ Å;

pour $n=0{,}14$, $a=6{,}40$ Å, $c=18{,}01$ Å.

Mais, pour cette dernière composition, quelques réflexions de $FeGa_4S_7$ apparaissent sur les diagrammes. Ces paramètres sont très proches de ceux de Ga_2S_3 β obtenue par trempe :

$a=6{,}39$ Å, $c=18{,}04$ Å.

Nous effectuons l'étude structurale d'un terme de la solution solide hexagonale sur un monocristal.

2° *Une solution solide de type blende,* comprise entre une composition très proche de Ga_2S_3 et une composition un peu inférieure à $n=0{,}17$. Les diagrammes de poudre présentent un aspect caractéristique déjà observé dans le système MnS-Ga_2S_3, avec alternance de réflexions d'indices $h\ k\ l$ pairs nettes et fines et de réflexions d'indices $h\ k\ l$ impairs floues. Cet aspect est attribué à l'existence de fautes d'empilements. Les diverses réflexions ne conduisent pas à un paramètre a cohérent, et il est nécessaire de préciser le pseudo indice de la réflexion à partir de laquelle il est calculé. Pour la réflexion « 2 2 0 », on obtient :

n : 0,10, 0,14, 0,17;

a (Å) : 5,190, 5,203, 5,216.

Pour $n=0{,}17$ apparaissent sur le diagramme des réflexions faibles de $FeGa_2S_4$ α.

Cette phase n'est stable qu'entre 700 et 900°C.

3° *Une solution solide de type wurtzite,* obtenue par trempe à 1 000°C. Son étendue est un peu supérieure à celle de la précédente. Les paramètres valent :

n : 0,05, 0,11, 0,14, 0,25;

a (Å) : 3,692, 3,699, 3,701, 3,713;

c (Å) : 6,024, 6,039, 6,062, 6,071.

Pour $n=0{,}25$ apparaissent les réflexions de $FeGa_2S_4$ α.

Rappelons que Ga_2S_3, obtenu par trempe très énergique du produit fondu à 1 200°C, possède une structure de type wurtzite et de paramètres :

$a=3{,}689$ Å, $c=6{,}021$ Å.

Mais cette forme de Ga_2S_3 est métastable à toutes les températures de l'état solide. Elle est donc ici stabilisée par addition de FeS comme nous l'avons déjà observé dans le système MnS-Ga_2S_3.

En conclusion, le système FeS-Ga_2S_3 est assez semblable au système MnS-Ga_2S_3. On y rencontre généralement les mêmes types cristallins.

La différence essentielle se rapporte aux phases de basse température, riches en Ga_2S_3, surstructure de la wurtzite ou de la blende, qui sont particulièrement nombreuses dans un étroit domaine de compositions du système MnS-Ga_2S_3 et dont seulement trois représentants existent ici.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) M. P. PARDO, M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1021.
(2) M. P. PARDO, P. H. FOURCROY et J. FLAHAUT, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 665.
(3) V. P. DOTZEL, H. SCHÄFER et G. SCHÖN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 426, 1976, p. 269.
(4) G. A. STEIGMANN, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 142.
(5) L. DOGGUY-SMIRI, H. D. NGUYEN et M. P. PARDO, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1978, p. 661.
(6) G. COLLIN, J. FLAHAUT, M. GUITTARD et A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 285.
(7) H. HAHN et G. FRANK, *Z. anorg. allg. Chem.*, 278, 1955, p. 340.

Laboratoire de Chimie minérale structurale, associé au C.N.R.S., n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris-Luxembourg,
4, avenue de l'Observatoire, 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Les perchlorates anhydres de fer*. Note (*) de **Moncef Chaabouni, Jean-Louis Pascal, André Claude Pavia, Jacqueline Potier** et **Antoine Potier**, présentée par M. Fernand Gallais.

Par action de Cl_2O_6 sur $FeCl_3$ on a pu isoler quatre dérivés perchloratés anhydres du fer : $ClO_2Fe(ClO_4)_4.nCl_2O_6$, $FeO_x(ClO_4)_y$, $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$ et $Fe(ClO_4)_3$. Dans les deux derniers on a pu caractériser par spectroscopie de vibration des groupes perchloratés liés au fer : dans $Fe(ClO_4)_3$ trois groupes bidentates chelatés, dans $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$ quatre groupes bidentates chelatés un groupe bidentate en pont et deux groupes monodentates.

During the reaction of Cl_2O_6 *on* $FeCl_3$ *four anhydrous iron perchlorated derivatives can be isolated:* $ClO_2Fe(ClO_4)_4.nCl_2O_6$, $FeO_x(ClO_4)_y$, $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$ *and* $Fe(ClO_4)_3$. *In the two latter, perchlorate groups bonded to the iron have been characterized by vibrational spectroscopy: three chelated bidentate groups in* $Fe(ClO_4)_3$, *four chelated bidentate groups, one bridged monodentate group and two monodentate groups in* $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$.

Jusqu'à ces dernières années l'ion perchlorate *agent coordinant* a été peu étudié [1]. La découverte de la structure ionique du trioxyde de chlore $ClO_2^+ClO_4^-$ dans l'état solide [2] et de l'équilibre d'autodissociation $Cl_2O_6 \rightleftarrows ClO_2^+ClO_4^-$ dans l'état liquide [3] a confirmé la fonction perchloratante de Cl_2O_6 [4] et a relancé la synthèse des perchlorates anhydres [5]. Dès 1976 nous avons notamment isolé trois nouveaux perchlorates de gallium $GaCl_2ClO_4$, $Ga(ClO_4)_3$ et $ClO_2Ga(ClO_4)_4$. Par spectroscopie de vibration infrarouge et Raman on a montré que dans les deux premiers n'existent que des groupes ClO_4 bidentates chelatés [6] et que dans le troisième apparaissent en outre des groupes ClO_4 monodentates [7].

On connaît les perchlorates de fer à 6, 9 ou 10 molécules d'eau [8] et des composés mixtes nitrato et perchlorato préparés par Hathaway en 1961 [9], mais jusqu'à ce travail aucun perchlorate anhydre de fer n'a été signalé [3]. Dans cette Note on présente la synthèse et on propose une structure moléculaire pour deux nouveaux perchlorates anhydres $Fe(ClO_4)_3$ et $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$.

PRÉPARATION DE DEUX PERCHLORATES DE FER : LE TRIPERCHLORATE DE FER ET L'HEPTAPERCHLORATODIFERRATE DE CHLORYLE. — La synthèse repose sur la réaction du trioxyde de chlore liquide sur le trichlorure de fer anhydre (« Merck » pour analyse).

Elle se déroule suivant le schéma suivant :

$$FeCl_3 + Cl_2O_6 \xrightarrow[t=20^\circ C]{} (1) \xrightarrow[\text{vide dynamique 16 h}]{} (2) \begin{cases} \nearrow (3) \\ \searrow (4) \end{cases} \quad t = 60^\circ C \text{ 6 h.}$$

(1) $ClO_2Fe(ClO_4)_4\, n\, Cl_2O_6$ (?) stœchiométrie variable solide rouge compact; **(2)** $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$ solide orangé; **(3)** $Fe(ClO_4)_3$ solide jaune serin sublimable; **(4)** $FeO_x(ClO_4)_y$ résidu solide brun à stœchiométrie variable.

Le montage de synthèse utilisé est en verre « pyrex ». Les joints et les robinets sont en « téflon », toutes les préparations sont faites *in situ* à l'abri de l'humidité [6]. Le trioxyde de chlore est préparé et purifié suivant des méthodes déjà décrites [[2], [3], [7]].

DÉTERMINATION DE LA STŒCHIOMÉTRIE. — Le fer est dosé par complexométrie avec de l'EDTA 0,1 M [10]. Les perchlorates sont dosés potentiométriquement avec une électrode spécifique « Orion » par précipitation par le chlorure de tétraphénylarsonium [11]. Lors de la mise en solution ClO_2^+ donne ClO_3^- qui est réduit par une solution de sel de Mohr [12] et dosé potentiométriquement.

(A) (B)

Fig. 1. — (A) (*a*) Ga $(ClO_4)_3$; (*b*) Fe $(ClO_4)_3$; (*c*) ClO_2Fe_2 $(ClO_4)_7$.
(B) (*b*) (ClO_2Ga $(ClO_4)_4$ (A); ClO_2Fe_2 $(ClO_4)_7$ (B)); (*a*) IR (A), (*b*) IR (B), (*c*) R (B), (*d*) R (A), (*e*) R (B).

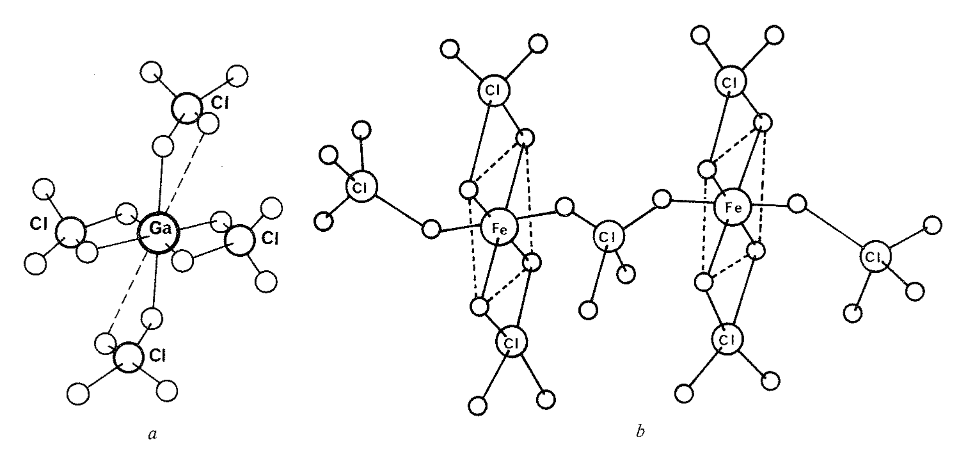


Fig. 2. — (*a*) Ga $(ClO_4)_4^-$; (*b*) Fe_2 $(ClO_4)_7^-$.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION ET STRUCTURES MOLÉCULAIRES. — L'analyse infrarouge est effectuée sur un spectromètre « Perkin Elmer 180 ». Les perchlorates isolés sont broyés en boîte à gants et placés entre deux faces en silicium, seul matériau non attaqué par les perchlorates. Seul ClO_2Fe_2 $(ClO_4)_7$ a pu être analysé en Raman. L'appareil est un

« PH1 Coderg » modifié avec laser à krypton (6 471 Å, 150 mW). Le spectre a été enregistré à Lille au Laboratoire du Professeur Delhaye. Afin d'éviter les décompositions, le tube laboratoire (⊘ 5 mm) est placé sur une cellule tournante.

TABLEAU

$Fe(ClO_4)_3$

Infrarouge (cm⁻¹)		Attributions
1 310 ep	E	ν_{as} ClO_t
1 290 F	A_2	
1 170 F	E	ν_s ClO_t
1 140 F		
1 010 tf	–	
920 ep	A_1	ν_s ClO_p
880 ep	A_2	ν_{as} ClO_p
860 TF	E	
848 ?	E	ν_s ClO_p
660 m	A_2-E	ρ_r
618 epf	E	ρ_w
610 f	–	
600 m	A_2	δ ClO_{2t}
585 m	E	
490 f	E	ρ_t
462 f	E	δ ClO_{2p}
452 f		
435 tf	–	
325 ep	E	ν_s FeO
300 m		
260 f	A_2	ν°_{as} FeO
225 m	–	
215 ep	E	

$Fe_2(ClO_4)_7^-$ ClO_2^+

Infrarouge (cm⁻¹)	Raman (cm⁻¹)	Attributions
1 300 ?	–	ν_{as} ClO_2^+
1 290 ep	–	ν_{as} ClO_t (b) et ClO_t (P)
1 280 TF	–	
1 238 TF	–	ν_{as} ClO_t (m)
–	1 173 m	ν_s ClO_t (b)
1 160 ep	–	
1 138 TF	–	
–	1 128 tfl	
1 038 ep	1 038 TF	ν_s ClO_2^+
–	1 020 F	ν_s ClO_t (m)
1 015 F	–	
935 ep	–	ν_s ClO_p (b)
–	930 F	
890 TF	–	ν_{as} ClO_p (b)
–	863 TF	ν_s ClO_p (P)
–	845 epF	ν_s ClO_p (m)
840 TF	–	ν_{as} ClO_p (P)
–	790 tf	?
–	770 tf	?
658 m	–	δ_r (b) et (P)
648 ep	645 f	
628 m	–	δ_{as} (m)
620 ep	–	ρ_w (b) et (P)
598 F	–	δ ClO_2 (b) et (P)
510 m	–	δ ClO_2^+
480 F	–	δ ClO_{2p} (b) et (P)
440 m	–	δ_s ClO_3 (m)
320 ep	–	ν_s FeO (m), (b) (P)
300 F	–	
260 Fl	–	
218 ep	–	

m, monodentate; b, bidentate; P, pont.

Les spectres infrarouges de $Fe(ClO_4)_3$ et les spectres de $ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$ sont représentés sur les figures 1 *a* et *b*. Ils sont comparés respectivement à ceux de $Ga(ClO_4)_3$ et $ClO_2Ga(ClO_4)_4$ étudiés précédemment [(3), (6)].

$Fe(ClO_4)_3$: *on remarque la complexité de ces spectres notamment autour de* 900 cm⁻¹, *et l'absence de bandes à* 1 100 cm⁻¹; *ceci permet d'écarter toutes les structures pouvant comporter un ion* ClO_4^- *libre* (6) *pour les deux sels analysés ici.*

Comme pour le gallium, le groupe perchlorate est lié au fer $Fe(ClO_4)_3$. La grande similitude des spectres infrarouges de $Fe(ClO_4)_3$ et de $Ga(ClO_4)_3$ conduit à retenir pour le

premier une structure identique à celle envisagée pour le second [6] avec trois groupes perchlorates bidentates dans un environnement octaédrique autour du fer.

Dans le tableau on propose une attribution des bandes observées compatibles avec cette hypothèse. Elle est déduite de celles données dans [6].

$ClO_2Fe_2(ClO_4)_7$: *comme dans* $ClO_2Ga(ClO_4)$, *on remarque la présence du cation* ClO_2^+ *caractérisé par la vibration* $\nu_s ClO_2^+$: 1 038 cm^{-1} *et* δClO_2^+ : 510 cm^{-1}. *La similitude des spectres infrarouges de* $Ga(ClO_4)_4^-$ *conduit à envisager pour ces deux anions un environnement voisin autour du métal et permet donc d'éliminer, ici aussi, les associations de type* $Fe(ClO_4)_3ClO_2^+Fe(ClO_4)_4^-$ *et* $2\,Fe(ClO_4)_3Cl_2O_6$ [3].

La présence sur le spectre Raman de $Fe_2(ClO_4)_7^-$ d'une raie intense à 863 cm^{-1} non observée sur celui de $Ga(ClO_4)_4^-$ conduit à envisager, entre les deux atomes de fer, l'existence d'un groupe ClO_4 bidentate en pont. Sur la figure 2, les schémas *a* et *b* permettent de mieux comparer $Ga(ClO_4)_4^-$ et $Fe_2(ClO_4)_7^-$ [[3], [7]].

Dans les deux cas les métaux ont un environnement octaédrique. Dans le tableau sont rassemblées les attributions retenues sur la base de cette hypothèse, elles découlent de celles adoptées pour $Ga(ClO_4)_4^-$.

Conclusion. – Comme pour le gallium l'action de Cl_2O_6 sur le chlorure de fer (III) conduit à plusieurs perchlorates. Ces observations jointes à celles de travaux récents [11] montrent que le coordinat perchlorate comme le coordinat nitrate peut non seulement saturer la sphère de coordination $M^{(n)}(ClO_4)_n$ en donnant des perchlorato métal mais aussi des perchlorato métallates. Avec Cl_2O_6 comme agent perchloratant on a ainsi une série de sels de chloryle.

(*) Séance du 18 septembre 1978.

(1) M. R. Rosenthal, *J. Chem. Ed.*, 50, 1973, p. 331.
(2) A. C. Pavia, J. L. Pascal et A. Potier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1495.
(3) J. L. Pascal, *Thèse*, Montpellier, 1978.
(4) M. Schmeisser et K. Brandle, *Advances in Inorganic Chemistry and Radio-Chemistry*, 5, 1963, p. 41.
(5) Z. K. Nikitina, A. I. Karelin et V. Ya. Rosolovskii, *Bull. Acad. Sc., U.S.S.R.*, 22, 1974, p. 705 et 937.
(6) M. Chaabouni, J. L. Pascal, A. C. Pavia, A. Potier et J. Potier, *J. Chem. Res.*, 3, 1977, p. 80; *J. Chem. Phys.*, 74, 1977, p. 1083.
(7) M. Chaabouni, *Thèse 3e Cycle*, Montpellier, 1977.
(8) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, XVIII, 1959, Masson, Paris.
(9) B. J. Hathaway et A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3091.
(10) Méthodes d'analyses complexométriques par le « titriplex 3ed Merck », Darmstadt, R.F.A.
(11) R. J. Baczuk, W. T. Botteler, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 687.

Laboratoire des Acides minéraux, L.A. 79, U.S.T.L.,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de nouveaux composés d'addition de l'oxytétrafluorure d'uranium. Préparation des composés* $UOF_4.nSbF_5$ ($n = 1$, 2 *ou* 3) *et structure cristalline de* $UOF_4.2\,SbF_5$. Note (*) de **Roland Bougon, John Fawcett, John H. Holloway** et **David R. Russell,** présentée par M. Francis Perrin.

Les composés d'addition du type $UOF_4.nSbF_5$ où $n = 1$, 2 ou 3 ont été obtenus par réaction de UOF_4 avec SbF_5 utilisé comme solvant soit pur soit en présence de HF. La structure du composé $UOF_4.2\,SbF_5$ a été déterminée par diffraction des rayons X. Selon l'ensemble des résultats obtenus, les motifs SbF_5 et UOF_4 sont liés dans ces composés par des fluors en pont.

The adducts $UOF_4.nSbF_5$ ($n = 1$, 2 *or* 3) *have been obtained from the reaction of* UOF_4 *with* SbF_5 *in* SbF_5 *or* HF *solvents: the structure of the* 1:2 *compound has been determined by* X-*ray diffraction. According to the overall data obtained for these adducts the entities* UOF_4 *and* SbF_5 *are linked through bridging fluorines.*

Le caractère acide de l'oxytétrafluorure d'uranium UOF_4 a été démontré précédemment par la préparation de complexes de type $MUOF_5$ et M_3UOF_7 (où M est un métal alcalin ou l'ammonium) et dans lesquels UOF_4 se comporte comme un accepteur d'ion fluorure [([1]), ([5])]. Au cours d'essais de synthèse de dérivés semblables et dans lesquels M serait l'ion XeF^+, réalisés par réaction des composés $XeF\,Sb_2F_{11}$ et $CsUOF_5$ on avait obtenu des indices de formation d'un complexe entre UOF_4 et SbF_5. Un caractère basique de UOF_4 étant *a priori* à rejeter étant donné la trop faible coordinence qu'aurait l'uranium VI dans un ion UOF_3^+, on a cherché à préciser le mode d'interaction de UOF_4 avec SbF_5. Ceci a permis d'isoler trois nouveaux composés solides, de couleur jaune-orangé et ayant les formules $UOF_4.SbF_5$, $UOF_4.2\,SbF_5$ et $UOF_4.3\,SbF_5$. Quelques caractéristiques de ces nouvelles phases, désignées ci-après respectivement 1 : 1, 1 : 2, et 1 : 3 sont rapportées dans la présente Note.

1. Partie expérimentale. — Le type d'appareillage utilisé, propre à la manipulation des dérivés fluorés sensibles aux traces d'eau, a été décrit dans un travail précédent ([3]). Les composés 1 : 3 et 1 : 2 ont été préparés par dissolution de UOF_4 dans un excès de SbF_5, à 50-60°C, suivie d'un pompage jusqu'à poids constant de l'excès de SbF_5, réalisé respectivement, à température ambiante pour le 1 : 3 et à 60-70°C pour le 1 : 2. Des monocristaux de cette composition ont été également isolés à la suite de la réaction citée précédemment entre $XeFSb_2F_{11}$ et $CsUOF_5$.

Le composé 1 : 1 a été obtenu par dissolution des quantités stœchiométriques de UOF_4 et de SbF_5 dans HF anhydre suivie d'un pompage de l'excès de HF à la température ambiante. Les préparations ont porté sur des quantités de UOF_4 de l'ordre de 0,5 à 1 mmol. La composition des trois composés préalablement déterminée par pesée a été confirmée par les analyses chimiques.

2. Résultats et discussion. — L'interaction de UOF_4 avec SbF_5, en solution dans ce dernier a été mise en évidence par spectroscopie vibrationnelle et RMN du ^{19}F. On constate par exemple que la fréquence ν (U=O) observée en Raman est située environ 30 cm^{-1} plus haut que dans UOF_4 solide ([6]). Le spectre RMN présente à 10°C en plus des raies du solvant une raie large attribuable à des fluors liés à l'uranium, située à -740.10^{-6} (la valeur négative correspond à un déplacement vers les bas champs par rapport à $CFCl_3$ utilisé en référence externe). Un élargissement de cette raie et du massif de raies dues au solvant se produit par élévation de température et à 50°C une raie unique due au soluté et au solvant

est observable à 104.10^{-6}. Ceci est bien entendu l'indice d'un échange entre les fluors de UOF_4 et de SbF_5, dont la vitesse est accélérée par élévation de température. L'observation d'une augmentation de la fréquence moyenne de la vibration U—O, dans la séquence UOF_4 solide (895, 889, 882 cm^{-1}), UOF_4 dans HF/SbF_5 (909, 892 cm^{-1}), 1 : 1 (906 cm^{-1}); 1 : 2 (931, 911 cm^{-1}); 1 : 3 (921 cm^{-1}) et UOF_4 dans SbF_5 (931, 916 cm^{-1}) correspond très vraisemblablement à une diminution de la densité électronique de UOF_4 avec l'augmentation de la proportion de SbF_5. Cependant le transfert n'est pas suffisant pour l'obtention d'une forme ionique telle UOF_3^+, puisqu'on n'observe pas les vibrations caractéristiques des anions tels SbF_6^- ou $Sb_2F_{11}^-$ mais plutôt celles de liaisons par ponts fluor.

Une étude de diffraction X réalisée sur un monocristal du composé 1 : 2 a permis de préciser davantage le type de liaison prévalant dans ces complexes.

Représentation schématique de la structure du composé d'addition $UOF_4.2\,SbF_5$. Les atomes non marqués sont ceux du fluor. Les atomes de fluor pontés relient tous un atome d'uranium à un atome d'antimoine.

Les données cristallines obtenues sont les suivantes :

$F_{14}OSb_2U$, M = 764, monoclinique;

$a = 7{,}864$ (16); $b = 14{,}704$ (8); $c = 9{,}980$ (8) Å; $\beta = 99{,}8$ (1)°; V = 1 137 Å³;

Z = 4, $d_c = 4{,}46$ g.cm^{-3}, groupe d'espace P $2_{1/c}$ (C_{2h}^5 N° 14). Un diffractomètre de Stoe Weissenberg (Mo — K_α, $\lambda = 0{,}7\,107$ Å) a été utilisé et les réflexions pour lesquelles $I > 3\,\sigma\,I$ ont été prises, corrigées de l'absorption et affinées à R = 0,045 6. La structure obtenue est comparable à celle de α UOF_4 [(6), (7)] dans lequel le motif UOF_4 présente un arrangement en bipyramide pentagonale des atomes légers autour de l'uranium, avec 4 atomes pontés et 3 terminaux.

Il n'est pas possible à partir des seuls résultats de diffraction de préciser la position respective des atomes de fluor et d'oxygène. Cependant la spectroscopie vibrationnelle montre, par la forte valeur de la fréquence U—O, que les oxygènes ne sont pas pontés, ce qui fixe l'oxygène sur l'une des deux courtes liaisons axiales terminales (*voir* la figure). Toutefois il n'est pas possible de préciser si l'oxygène est en Xax (1) ou Xax (2), positions, dont les distances à l'uranium sont respectivement égales à 1,82 et 1,83 Å. Ces distances doivent correspondre en fait à une moyenne des longueurs de liaisons U—O et U—F axiale, réparties de façon désordonnée.

La distance U—F équatoriale terminale de 1,98 Å est proche de celle observée pour UF_6 (8) et UOF_4 [(6), (7)], et la distance de la liaison pontée (de 2,32 à 2,36 Å) est également proche de celle observée dans d'autres composés de l'uranium [(9), (12)]. Les liaisons Sb—F pontées (1,95 à 1,98 Å) et terminales (1,84 Å en moyenne), sont aussi en accord avec celles d'autres

composés de Sb (V) ([13]). La coordinence originelle de α UOF_4 solide et SbF_5 polymérique est conservée et il se confirme que UOF_4 ne présente pas de caractère basique. Les motifs UOF_4 et SbF_5 sont vraisemblablement liés par des ponts fluor dans les 3 composés.

(*) Séance du 2 octobre 1978.

([1]) K. W. Bagnall, J. G. H. du Preez, B. J. Gellatly et J. H. Holloway, *J.C.S. Dalton*, 1975, p. 1963.
([2]) P. Joubert et R. Bougon, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 193.
([3]) R. Bougon, T. Bui Huy et P. Charpin, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, p. 1822.
([4]) P. Joubert, R. Bougon et B. Gaudreau, *Can. J. Chem.*, 56, 1978, p. 1874.
([5]) P. Joubert, J. M. Weulersse, R. Bougon et B. Gaudreau, *Can. J. Chem.* (sous presse).
([6]) R. T. Paine, R. R. Ryan et L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, p. 1113.
([7]) J. H. Levy, J. C. Taylor et P. W. Wilson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 39, 1977, p. 1989.
([8]) H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1955.
([9]) M. Atoji et M. J. McDermott, *Acta Cryst.*, 26, 1970, p. 1540.
([10]) W. H. Zachariasen, *Acta, Cryst.*, 7, 1954, p. 783.
([11]) J. Laveissiere, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 90, 1967, p. 308.
([12]) A. Penneman, R. R. Ryan et A. Rosenzweig, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1, 1973, p. 13.
([13]) J. Burgess, C. J. W. Fraser, V. M. McRae, R. D. Peacock et D. R. Russell, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, H. H. Hyman Memorial Issue, 1976, p. 183.

C.E.A., Division de Chimie, Département de Génie isotopique,
B.P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette*
et *Department of Chemistry, The University,*
Leicester LE1 7RH, *England.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrométrie hertzienne de la répartition des cations de la Zéolithe* NaA *faiblement hydratée.* Note (*) de **Jean-Claude Carru, Léon Gengembre, Alain Chapoton** et **Bernard Vandorpe,** présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs donnent les résultats relatifs à une étude de la polarisation électrique d'une zéolithe synthétique NaA faiblement hydratée. L'analyse numérique du domaine de relaxation moyenne fréquence permet de préciser la répartition des cations dans la structure. Elle est en bon accord avec les informations obtenues par diffraction de rayons X.

The authors give the results relative to a study of the electrical polarisation of a partially hydrated synthetic NaA *zeolite. The numerical analysis of the "intermediate frequency" relaxation domain allows them to determine the distribution of the cations in the structure. These results are in good agreement with those obtained by X ray-diffraction spectroscopy.*

1. Introduction. — De nombreux travaux récents [1] concernent les zéolithes de type A. A notre connaissance, aucun d'entre eux n'utilise la spectrométrie hertzienne comme moyen d'investigation. Aussi, il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés électriques de ces structures. Dans cette Note, nous nous limitons au cas de la zéolithe NaA faiblement hydratée.

2. Préparation des échantillons. — La zéolithe commerciale NaA utilisée, se présente sous forme de granules. Ceux-ci subissent un traitement thermique à 400°C sous azote sec pendant 15 h qui permet d'éliminer la quasi-totalité de l'eau moléculaire et seules subsistent quelques molécules d'eau à l'intérieur des blocs sodalites [2]. L'état d'hydratation obtenu après ce traitement est pris comme référence. Pour réaliser un faible taux d'hydratation par rapport à cette référence, nous réhydratons fortement l'échantillon puis le desséchons de nouveau pendant 15 h à une température inférieure à 400°C. Cette méthode permet d'obtenir un état d'hydratation homogène dans l'échantillon. Nous donnons dans le tableau I les températures de calcination effectuées et les taux d'hydratation obtenus par rapport à l'échantillon de référence.

Tableau I

T (°C)......	400	315	245	200
H_2O (%).....	Référence	0,75	1,5	2

Après ces différents traitements, l'échantillon est enrobé d'huile de paraffine pour l'isoler de l'atmosphère extérieure.

3. Résultats expérimentaux, décomposition du domaine moyenne fréquence. — Les spectres diélectriques des échantillons sont relevés dans la gamme de fréquence 1-100 MHz à la température de + 25°C. Ils montrent tous l'existence d'un domaine de relaxation moyenne fréquence [noté domaine II [3]] d'allure distribuée. Cette distribution peut s'expliquer par la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé une méthode numérique de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires non distribués [4]. Dans tous les cas, la décomposition a été possible et a donné 5 domaines élémentaires. Nous montrons, à titre d'exemple figure 1, le résultat de la décomposition obtenue avec l'échantillon hydraté à 1,5 %. Les domaines élémentaires y sont représentés par des demi-cercles et caractérisés par leur fréquence critique (notée F_c) et leur amplitude (notée δ). Nous les avons désignés dans l'ordre des fréquences critiques croissantes A, B, C, D, E.

Les domaines A et E, d'amplitude faible, traduisent la contribution des domaines basse et haute fréquence au domaine II considéré. Ils ne sont donc pas liés aux mécanismes de relaxation moyenne fréquence étudiés dans cette Note. Par contre, les domaines B, C et D sont seuls à l'origine du domaine II. L'évolution de leurs fréquence critique et amplitude en fonction du taux d'hydratation est donnée sur les figures 2 et 3.

4. INTERPRÉTATIONS. — A) *Populations de cations et attribution des domaines élémentaires.* — L'existence de 3 domaines élémentaires à l'origine du domaine II montre la présence de 3 populations de cations dans la zéolithe NaA. Elles sont à rapprocher de celles

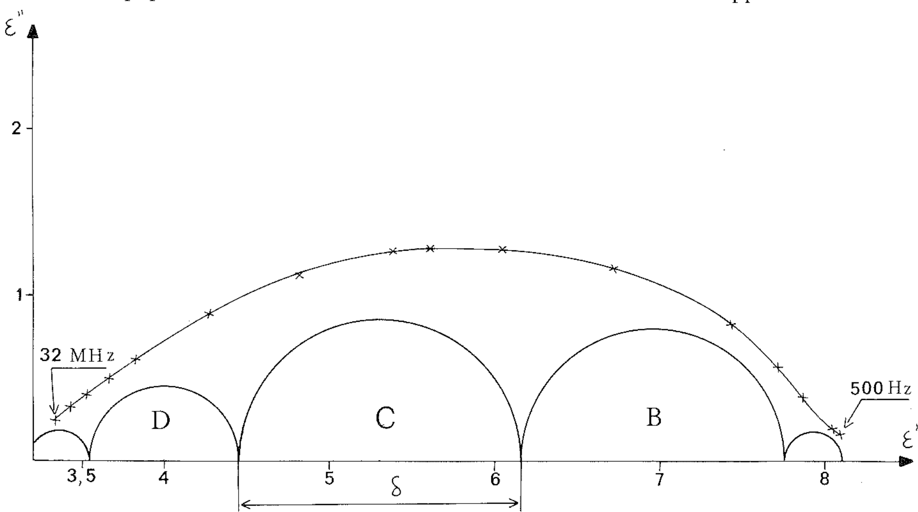


Fig. 1. — Diagramme de Cole et Cole du domaine II de la zéolithe NaA hydratée à 1,5 %.

mises en évidence par Seff et coll. [5] à partir de la diffraction de rayons X : 8 cations Na_1 situés près des blocs sodalites (site S_1), 3 Na_2 dans les canaux (site S_2) et 1 Na_3 dans la grande cavité mais quasiment non coordonné.

Dès lors, il est possible d'attribuer ces domaines élémentaires aux différentes populations de cations. Rappelons que la fréquence critique d'un domaine élémentaire est liée à la nature du site c'est-à-dire aux interactions cation-site. Elle est croissante lorsqu'on passe des sites S_1 aux sites S_2 [3]. Par conséquent, les domaines B et C peuvent être attribués respectivement aux cations Na_1 et Na_2, en admettant que le cation Na_3 moins coordonné avec le site est à l'origine du domaine D.

B) *Calcul des grandeurs caractérisant les populations de cations.* — A partir de l'attribution précédente et à l'aide des amplitudes δ (*fig.* 3) il est possible de déterminer [3] pour chaque population de cations :

— le moment dipolaire μ du dipôle constitué d'un cation Na^+ et du centre d'un site anionique où nous supposons que toute la charge négative est concentrée;

— la distance *r* entre le cation et le centre du site.

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II.

Ces valeurs doivent être considérées comme des ordres de grandeurs compte tenu du nombre important de paramètres nécessaires pour effectuer les calculs et des erreurs sur les valeurs expérimentales introduites. Néanmoins, les valeurs *r*, déduites du moment

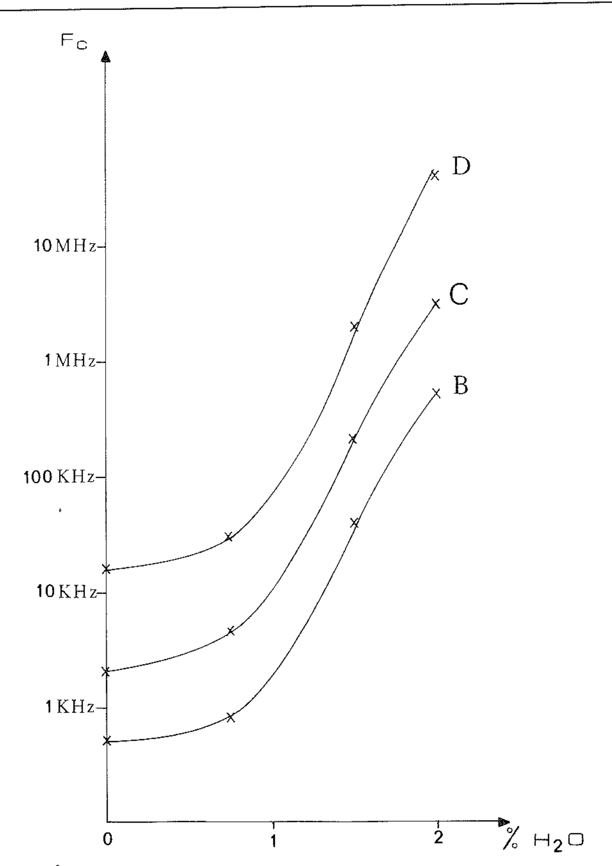


Fig. 2. — Évolution de la fréquence critique des domaines élémentaires B, C, D en fonction du taux d'hydratation.

dipolaire μ sont compatibles avec les données cristallographiques de la structure. Elles justifient, *a posteriori*, la cohérence de l'interprétation proposée pour expliquer la distribution du domaine II.

C) *Mobilité des cations dans les sites en fonction de l'hydratation.* — Sur les courbes donnant l'évolution des fréquences critiques F_c en fonction du taux d'hydratation (*fig.* 2), nous pouvons distinguer deux parties :

— jusqu'à 0,8 % : la fréquence critique des domaines B, C et D reste constante en première approximation et par conséquent la mobilité des cations Na_1, Na_2 et Na_3 ne varie pas;

TABLEAU II

Domaine	Population	Référence		0,75 %		1,5 %		2 %	
		μ	r	μ	r	μ	r	μ	r
B.............	8 Na_1	4,8 D	1 Å	4 D	0,85 Å	4,7 D	1 Å	5,3 D	1,1 Å
C.............	3 Na_2	6,7 D	1,4 Å	7 D	1,45 Å	7,1 D	1,5 Å	7,1 D	1,5 Å
D.............	1 Na_3	6,4 D	1,3 Å	7,4 D	1,55 Å	8,2 D	1,7 Å	7,2 D	1,5 Å

— de 0,8 à 2 % : la fréquence critique des 3 domaines est multipliée par 10^3 environ. La mobilité des cations Na_1, Na_2 et Na_3 augmente donc très fortement.

Ceci montre qu'à 300°C (correspondant à une hydratation de 1 % environ) il existe encore de l'eau à l'intérieur des blocs sodalites, sans effet sur la mobilité des cations.

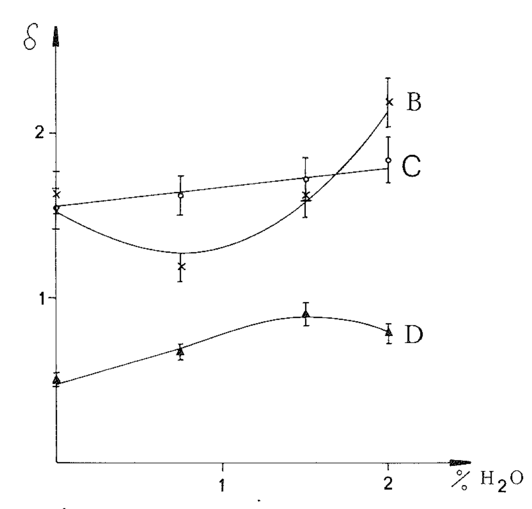


Fig. 3. — Évolution de l'amplitude des domaines élémentaires B, C, D en fonction du taux d'hydratation.

Quelle que soit l'hydratation, la mobilité du cation Na_3 est toujours supérieure d'un facteur 10 environ à celle des cations Na_2 et d'un facteur 30 à celle des cations Na_1. Ceci confirme l'hypothèse de Seff et coll ([5]) à savoir que le cation Na_3 est moins coordonné que les autres dans les grandes cavités.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

([1]) Un récapitulatif de ces travaux est donné par Y. Kim et K. Seff, *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 1071.

([2]) A. Chapoton, B. Vandorpe et J. M. Wacrenier, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 1317.

([3]) A. Chapoton, G. Ravalitera, B. Vandorpe, M. Choquet et A. Lebrun, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1972, p. 1191.

([4]) A. Chapoton, G. Ravalitera, M. Choquet, B. Vandorpe et L. Gengembre, *Rev. Phys. App.*, 10, 1975, p. 153.

([5]) V. Subramanian et J. Seff, *J. Phys. Chem.*, 81, 1977, p. 2249.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
J.-C. C. et A. C. : *Laboratoire de Spectrométrie des Solides,*
L. G. et B. V. : *Laboratoire de Chimie minérale et Méthodologie analytique,*
B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Dépôt homogène de platine sur zéolithe par échange cationique avec compétition.* Note (*) de **Fernando Ribeiro, Christian Marcilly** et **Gérard Thomas,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'échange cationique avec compétition est une technique de préparation de catalyseurs bifonctionnels qui permet d'obtenir une répartition macroscopique homogène et une dispersion quasi atomique d'une très faible quantité d'ions $Pt(NH_3)_4^{++}$ sur la surface d'une zéolithe possédant un grand nombre de sites échangeables.

Competitive cation exchange is a technique for preparing bifunctional catalysts so as to obtain a homogeneous macroscopic distribution and a quasi-atomic dispersion of a very small amount of $Pt(NH_3)_4^{++}$ *ions on the surface of a zeolite possessing a great number of exchangeable sites.*

La technique simple d'introduction du platine dans un support très acide, consistant à mettre ce dernier en contact prolongé (plusieurs dizaines d'heures) avec une solution aqueuse de chlorure de platine tétrammine $Pt(NH_3)_4Cl_2$, permet d'obtenir un produit caractérisé généralement par une dispersion quasiment atomique du platine mais aussi par une répartition macroscopique très hétérogène de ce métal sur la surface du support. En d'autres

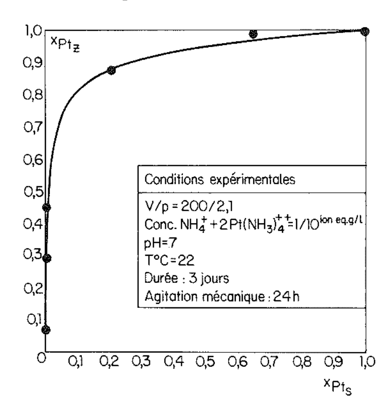


Fig. 1. — Courbe isotherme d'échange des ions NH_4^+ par les ions $Pt(NH_3)_4^{++}$ dans la zéolithe NH_4Y.

termes, le platine est dispersé à l'échelle atomique sur une faible fraction de la surface seulement. Cet inconvénient est d'autant plus marqué que la quantité d'ions métalliques est plus faible par rapport au nombre de sites échangeables du solide.

La technique d'échange cationique avec compétition permet d'obtenir la répartition macroscopique homogène recherchée pour le métal. Elle n'a fait jusqu'ici l'objet que de rares publications [(1), (2)]. Nous l'avons étudiée dans le cas de deux zéolithes sous forme ammonium : NH_4Y en pastilles de 2 mm de hauteur et NH_4 mordénite en extrudés de 1,6 mm de diamètre. Ces deux zéolithes contiennent respectivement 0,7 et 0,35 p. cent de poids de sodium.

L'ion $Pt(NH_3)_4^{++}$ possède une très forte affinité pour les zéolithes. La figure 1 en témoigne, qui présente, pour l'échange $2NH_4^+ \rightleftarrows Pt(NH_3)_4^{++}$ relatif à la zéolithe Y, la courbe isotherme $x_{Pt_Z} = f(x_{Pt_S})$, où x_{Pt_Z} et x_{Pt_S} représentent les fractions ioniques équivalentes de

platine respectivement dans la zéolithe et dans la solution. La réaction d'échange s'écrit :

$$(1)\quad 2(NH_4^+)_Z + (Pt(NH_3)_4^{++})_S \rightleftarrows 2(NH_4^+)_S + (Pt(NH_3)_4^{++})_Z$$

et la constante d'équilibre K_a qui lui correspond :

$$(2)\quad K_a = \frac{[NH_4^+]_S^2\,[Pt(NH_3)_4^{++}]_Z}{[NH_4^+]_S^2\,[Pt(NH_3)_4^{++}]_S}.\varepsilon,$$

où les termes entre crochets sont les concentrations des diverses espèces ioniques en solution (S) ou dans la zéolithe (Z) et où ε regroupe tous les coefficients d'activité. En pratique nous avons vérifié que seuls 73 p. cent environ des sites de la zéolithe peuvent être échangés par les ions $Pt(NH_3)_4^{++}$. La valeur x_{Pt_Z} est ici exprimée en ne tenant compte que des sites échangeables, ce qui explique qu'elle varie entre 0 et 1 et non pas entre 0 et 0,73 comme

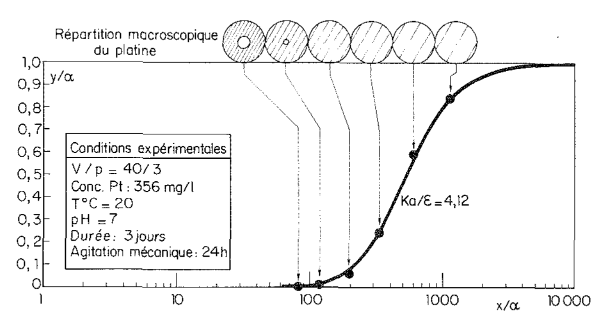


Fig. 2. — Courbe de compétition pour la zéolithe NH_4Y (pastilles L = 2 mm).

cela aurait été le cas dans la représentation classique. Le rapport K_a/ε déterminé sur la base de ces sites échangeables uniquement, pour les quatre premiers points expérimentaux de la figure 1 varie entre 4,27 et 8,19. La courbe moyenne présentée dans la figure 1 a été calculée à partir de la valeur $K_a/\varepsilon = 4,27$ correspondant au point expérimental déterminé avec la meilleure précision.

Lorsque l'échange ionique ne met en jeu que de très faibles quantités d'ions $Pt(NH_3)_4^{++}$ par rapport au nombre de sites échangeables du solide, la quasi-totalité du métal se fixe sur une mince pellicule périphérique du support, du fait de sa très forte affinité pour ce dernier. Cette situation correspond à un état de pseudo-équilibre thermodynamique qui n'évolue que très lentement vers l'état d'équilibre vrai caractérisé par une répartition macroscopique homogène du platine sur la surface. On peut accélérer considérablement cette évolution en ajoutant au milieu un excès de cations NH_4^+ qui font régresser l'équilibre 1 vers la gauche, c'est-à-dire vers une concentration plus élevée du métal en solution, donc vers des conditions plus favorables à la migration de ce dernier vers le centre du grain. Les ions NH_4^+ sont appelés ions compétiteurs et l'effet qui en résulte, effet de compétition. Cet effet peut être caractérisé expérimentalement par la courbe représentant l'évolution de la fraction de platine restant en solution à l'équilibre en fonction du rapport du nombre total d'ions NH_4^+ et du nombre total d'ions $Pt(NH_3)_4^{++}$ dans le milieu. Nous appelons cette courbe : courbe de compétition.

Posons

$$y = \frac{2\,Pt_S}{N_Z}, \qquad x = \frac{N_0 + N_Z}{N_Z}, \qquad \alpha = \frac{2\,Pt_0}{N_Z},$$

Pt_0 et Pt_S représentant les quantités d'ions-gramme de platine respectivement dans l'ensemble du système solide-solution et à l'équilibre dans la solution, N_0, la quantité d'ions-gramme du compétiteur NH_4^+ ajoutés à la solution au début de l'échange et N_Z, la quantité d'ions-gramme NH_4^+ présents initialement dans la zéolithe. On démontre [3] en partant de la relation (2), qu'entre $y/\alpha = Pt_S/Pt_0$ et $x/\alpha = (N_0 + N_Z)/2\,Pt_0$ existe la relation :

$$(3) \quad x/\alpha = (1/\alpha - 1 + y/\alpha)\left[\left(\frac{C\,y/\alpha}{1-y/\alpha}\right)^{1/2} + 1\right]$$

où $C = (K_a/\varepsilon)(V_S/V_Z)$ et où V_S est le volume de la solution et V_Z le volume de zéolithe.

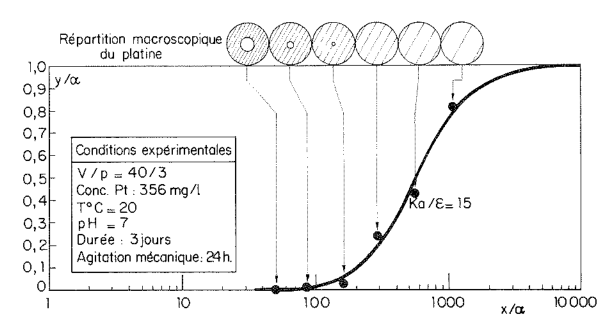


Fig. 3. — Courbe de compétition pour la zéolithe NH_4M (extrudés ∅ = 1,6 mm).

Les figures 2 et 3 montrent l'excellent accord obtenu pour chaque zéolithe entre les valeurs expérimentales de y/α correspondant à diverses valeurs de la compétition x/α portées en coordonnées semi-logarithmiques et les courbes calculées à partir des valeurs moyennes de K_a/ε indiquées dans les figures. Ces valeurs moyennes ont été déterminées à l'aide des divers points expérimentaux des figures 2 et 3. Dans le cas de la zéolithe Y, la valeur moyenne de K_a/ε obtenue (4,12) est très proche de celle relative à l'isotherme d'échange (4,27) (*fig.* 1). Les figures 2 et 3 présentent également, pour chaque valeur de la compétition x/α, la répartition macroscopique du platine sur la section d'une pastille ou d'un extrudé, déterminée soit visuellement après réduction du platine soit par microsonde de Castaing. Il apparaît que cette répartition n'est homogène qu'au-delà d'une valeur de la compétition à partir de laquelle la concentration résiduelle en platine dans la solution augmente assez rapidement.

La relation (3) n'est valable que pour un échange entre un ion monovalent et un ion bivalent. Dans le cas plus général du remplacement d'un ion monovalent par un ion de valence *n* quelconque on démontre aisément [1] que (3) devient

$$(4) \quad x/\alpha = (1/\alpha - 1 + y/\alpha)\left[\left(\frac{C\,y/\alpha}{1-y/\alpha}\right)^{1/n} + 1\right].$$

A partir de cette relation et d'un seul point expérimental correspondant à une valeur de y/α située sur la partie fortement croissante de la courbe $y/\alpha = f(\log x/\alpha)$, donc pour $y/\alpha \gg 0$, on peut prévoir la position exacte de la courbe de compétition expérimentale. Une telle prévision ne sera cependant possible que si le rapport K_a/ε est constant, c'est-à-dire si le milieu est proche de l'idéalité et si une seule catégorie de sites de l'échangeur solide est concernée par l'échange avec compétition. Ceci semble être le cas de la zéolithe Y et de la mordénite.

Les considérations développées ici restent valables si l'échange considéré est du type anionique, tel par exemple le cas bien connu [([4]), ([5])] du dépôt de platine sur alumine à partir d'acide chloroplatinique en présence d'un acide minéral fort.

(*) Séance du 23 octobre 1978.

([1]) J. F. Le Page et coll., dans *Catalyse de Contact*, Institut Français du Pétrole, Technip, éd., Paris, V, 1978, p. 144.

([2]) Benesi, U.S. 3.527.835 (septembre 1970).

([3]) F. R. Ribeiro et Ch. Marcilly, *Étude de la technique d'échange ionique avec compétition. Cas du dépôt de platine sur support solide acide par échange cationique* [*Revue de l'Institut Français du Pétrole* (à paraître)].

([4]) R. W. Maatman, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1959, p. 913.

([5]) R. L. Moss, dans *Experimental Methods in Catalytic Research*, R. B. Anderson et P. T. Dawson, ed., Academic Press, London, 2, n° 2, 1976, p. 58.

Institut français du Pétrole, B.P. n° 311, 92506 *Rueil-Malmaison Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système bromo-3 pyridine-acide perchlorique. Étude de la protonation et de la liaison hydrogène.* Note (*) de **Claude Belin** et **Seyed Ali Reza Pichvay**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le système bromo-3 pyridine-acide perchlorique a été étudié par ATD, spectroscopie de vibration infrarouge et diffraction X. Deux composés définis 1.1 et 2.1 ont été mis en évidence, le premier résulte de la protonation de la bromopyridine par l'acide avec interaction résiduelle par liaison hydrogène faible entre le cation et l'ion perchlorate. On a montré que le second composé est le perchlorate du cation homoconjugué de la bromopyridine caractérisé par une liaison hydrogène NHN non symétrique. Les paramètres cristallins ainsi que les densités de ces composés sont donnés en fin de mémoire.

The 3-bromopyridine-perchloric acid system was investigated by DTA, *infrared vibration spectroscopy and* X *ray diffraction. Both* 1,1 *and* 2,1 *defined compounds have been characterized. The first results from the protonation of bromopyridine by perchloric acid with residual hydrogen bonding interaction between cation and anion. The second compound must be regarded as the perchlorate of the bromopyridine homoconjugated cation characterized by a non-symmetric* NHN *hydrogen bond. Crystallographic data and densities of both compounds are given at the end of this paper.*

De nombreux auteurs ont étudié la liaison hydrogène NHN dans différents systèmes acide-base et plus particulièrement avec la pyridine ou des pyridines substituées [(1), (7)].

Ces études ont été généralement faites par spectroscopie de vibration de composés cristallisés ou de leurs solutions.

L'objet du présent travail est l'étude (par ATD, spectroscopie infrarouge et diffraction X) du système bromo-3 pyridine-acide perchlorique, où la base est moins forte que la pyridine non substituée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La bromo-3 pyridine (BrPy) est un produit « Merck » pour synthèse, l'acide perchlorique anhydre ($HClO_4$) est préparé d'après la méthode de (8).

Le composé 1.1 est obtenu par addition d'une quantité stœchiométrique d'acide perchlorique à une solution de base dans du chloroforme à la température de $-50°C$, il est ensuite filtré, séché sous vide et utilisé comme produit de départ pour l'étude des équilibres liquide-solide.

ÉQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE. — Le diagramme n'a été étudié qu'entre 0 et 52 % en mole d'acide perchlorique en raison des risques de décomposition brutale dus à une trop grande concentration en acide. La figure 1 reproduit l'ensemble des résultats. Entre ces deux concentrations, les courbes de liquidus et les courbes d'effets thermiques de Tammann indiquent sans ambiguïté l'existence de deux composés définis à fusion congruente :

Brpy . $HClO_4$ $(T_f = +87,1 \pm 0,2°C)$,

2 Brpy . $HClO_4$ $(T_f = +63,3 \pm 0,2°C)$.

Deux eutectiques stables ont été identifiés :

Brpy + Brpy . $HClO_4$ $\rightleftarrows$ liq. eutect. E_1,

E_1 : $10,5 \pm 0,2$ % mole $HClO_4$, $t_{E_1} = -30,2 \pm 0,2°C$;

Brpy . $HClO_4$ + 2 Brpy . $HClO_4$ $\rightleftarrows$ liq. eutect. E_2,

E_2 : $42,8 \pm 0,3$ % mole $HClO_4$, $t_{E_2} = 53,5 \pm 0,2°C$.

Soulignons que deux points de liquidus ont été déterminés par mesures de solubilité.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRAROUGE DANS L'ÉTAT SOLIDE. — Les deux composés mis en évidence par ATD ont été étudiés par spectroscopie infrarouge. Sur la figure 2 sont représentés les spectres des composés cristallisés enregistrés à température ambiante. Dans le cas du composé 1 . 1 (*a*) on observe les vibrations de l'ion perchlorate ν_1 à 930 cm^{-1}, ν_2 à 455 cm^{-1}, ν_3 à 1 090 cm^{-1} et ν_4 à 628 cm^{-1}; dans le cas d'un ion perchlorate rigoureusement tétraédrique, les deux vibrations ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge [9], l'apparition des quatre vibrations nous conduit donc à penser que ClO_4^- est déformé sous l'influence de l'ion pyridinium.

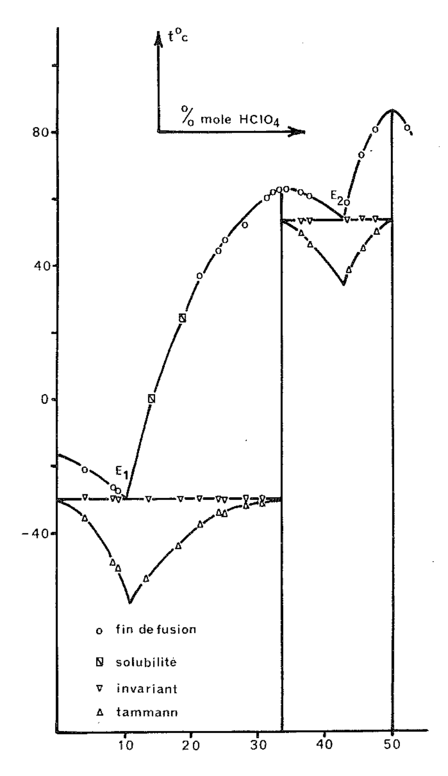


Fig. 1. — Diagramme des équilibres liquide-solide dans le système bromo-3 pyridine-acide perchlorique.

Dans le domaine des hautes fréquences on observe un massif relativement large centré à 2 990 cm^{-1} qui doit être attribué à la vibration de valence de la liaison $N-H^+$ soumise à l'influence d'une liaison hydrogène faible. En effet on peut comparer cette fréquence à celle observée par [10] pour la pyridine non substituée (3 300 cm^{-1}) dans $PyH^+SbCl_6^-$ où la base est plus forte, l'anion moins interactif donc la liaison hydrogène pratiquement inexistante.

Le spectre du composé 2 . 1 est très différent, tant au niveau des vibrations ClO_4^- qu'à celui de la vibration de valence $N-H^+$. En effet si toutes les vibrations de ClO_4^- apparaissent sur le spectre, les bandes ν_1 et ν_2 normalement inactives ont une intensité moindre que sur le spectre du composé 1 . 1 ce qui prouve que l'anion est beaucoup moins perturbé. Le fait le plus marquant est l'apparition entre 3 000 et 1 700 cm^{-1} d'une bande large et intense centrée vers 2 300 cm^{-1} caractéristique d'une liaison hydrogène $N-H-N$; on note d'autre part

l'apparition d'une fenêtre de transmission (effet Evans) ([11]). Cette fréquence de 2 300 cm^{-1} est encore bien éloignée des valeurs 1 100 et 600 cm^{-1} observées pour ν NHN dans les complexes $H_3Fe(CN)_6$ et $H_3CO(CN)_6$ ([12]). La liaison hydrogène est ici de force moyenne et certainement non symétrique.

Étude cristallographique. — L'étude aux rayons X de monocristaux des composés 1 . 1 et 2 . 1 a permis de calculer les paramètres cristallins de leur maille élémentaire, de déterminer leurs système cristallin, leur densité théorique et accessoirement leur groupe d'espace.

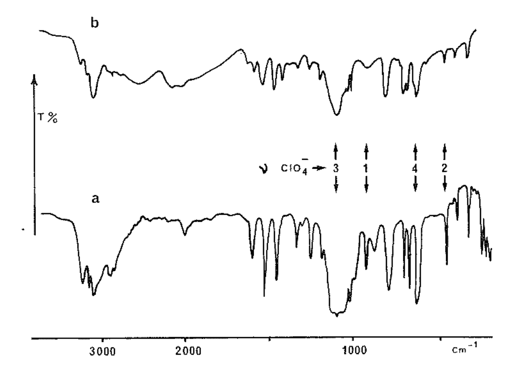


Fig. 2. — Spectres infrarouges entre 4 000 et 200 cm^{-1} de : *a*. $BrPy.HClO_4$; *b*, 2 $BrPy.HClO_4$.

Le composé 1 . 1 cristallise dans le système triclinique avec

$a = 14{,}32$; $b = 17{,}36$ et $c = 5{,}20$ Å,

$\alpha = 98{,}26$; $\beta = 88.27$ et $\gamma = 102.1°$.

La densité mesurée de 2,017 correspond à 6 molécules par maille ce qui rétablit une densité théorique de 2,056.

Le composé 2 . 1 cristallise dans le système monoclinique avec

$a = 7{,}34$; $b = 28{,}13$ et $c = 14{,}20$ Å,

$\beta = 106.1°$.

On observe les extinctions suivantes $0k0$ pour $k = 2n+1$ et $h0l$ pour $1 = 2n+1$ ce qui confirme le groupe d'espace $P_{2_1/C}$. La densité mesurée de 1,983 implique 8 molécules par maille et donc une densité théorique de 1,964.

Conclusion. — L'étude des équilibres liquide-solide a permis de préciser l'existence de deux composés stables Brpy . $HClO_4$ et 2 Brpy.$HClO_4$.

L'analyse infrarouge a apporté des indications sur la nature de ces composés à savoir que le premier résulte de la protonation de la base avec interaction résiduelle par liaison hydrogène faible entre le cation et l'anion formés et que le deuxième est constitué d'un anion ClO_4^- plus libre et d'un cation homoconjugué à liaison hydrogène NHN non symétrique.

(*) Séance du 25 septembre 1978.

([1]) R. Clements et J. L. Wood, *J. Mol. Struct.*, 17, 1973, p. 265.
([2]) R. Clements et J. L. Wood, *J. Mol. Struct.*, 17, 1973, p. 283.

([3]) J. L. Wood, *J. Mol. Struct.*, 17, 1973, p. 307.
([4]) S. D. Hammann et M. Linton, *Aust. J. Chem.*, 29, 1976, p. 1825.
([5]) B. Brzezinski et G. Zundel, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 72, 1976, p. 2127.
([6]) Z. Parolak et L. Sobczyk, *Adv. Relax. Proc.*, Elsevier, Amsterdam, 6, 1973.
([7]) T. Glowiak, L. sobczyk et E. Grech, *Chem. Phys. Lett.*, 34, 1975, p. 292.
([8]) G. Mascherpa, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1800.
([9]) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, London 1963, p. 103.
([10]) D. Cook, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2009.
([11]) J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 507.
([12]) R. Haser, B. Bonnet et J. Roziere, *J. Mol. Struct.*, 40, 1977, p. 177.

Laboratoire des Acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de déquaternarisation des halogénures de pyrazolium et indazolium.* Note (*) de **José Elguero** et **Modesta Espada**, transmise par M. Max Mousseron.

On compare deux méthodes douces de déquaternarisation de sels d'azolium. L'emploi de l'anion thiophénolate dans les conditions de la catalyse par transfert de phase s'avère être une méthode excellente pour passer des sels de pyrazolium et indazolium aux pyrazoles et indazoles correspondants.

Two soft methods of dequaternisation of azolium salts are compared. The use of thiophenolate anion in the phase transfert catalysis conditions prove to be an excellent method to obtain pyrazoles and indazoles from the corresponding quaternary salts.

L'examen des résultats de la littérature [(1) à (3)] montre que la réaction de déquaternarisation des halogénures de pyrazolium et indazolium s'effectue par pyrolyse sous vide à environ 200°C. Cette méthode présente trois inconvénients : bas rendements, décomposition des certains pyrazoles fragiles, isomérisation du substituant fixé sur l'atome d'azote du pyrazole (de N_1 vers N_2 et de N_1 vers C_4).

La découverte dans notre laboratoire de deux méthodes douces de déquaternarisation nous a incités à reprendre ces études. Il s'agit de la déquaternarisation des sels de pyridinium par la triphénylphosphine (4) et celle des sels d'ammonium par l'ion thiophénolate, dans les conditions de la catalyse par transfert de phase (5).

Dans la première méthode on chauffe à reflux le sel quaternaire et la triphénylphosphine (10 % d'excès) dans le diméthylformamide et on suit la réaction par chromatographie sur couche mince jusqu'à disparition du sel (entre 8 et 12 h de reflux). Dans la seconde, on chauffe à reflux pendant 4 h, le sel quaternaire et le thiophénol, en quantités équimoléculaires, dans un milieu contenant du benzène et de la soude à 50 %. On agite vigoureusement, on décante et la couche benzénique contient la ou les bases libres et le méthylphénylmercaptan.

Les résultats que nous avons obtenu figurent dans le tableau. Les bases, pyrazoles et indazoles, étant des produits connus [(6) à (8)], nous les avons identifiés par RMN protonique, ce qui nous a également permis de déterminer les pourcentages relatifs des deux isomères, **3-4** et **5-6**, par intégration (à plus ou moins 3 %).

Résultats des réactions de déquaternisation

Tableau

Résultats des réactions de déquaternarisation

Sel quaternaire (⁹)	R_1	R_2	R_3	R_5	Méthode	Rendement global (%)	Produits obtenus	Prop. relative
1 a................	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	*a*	70	Triméthyl-1.3.5 pyrazole, **3 a** (≡ **4 a**)	–
1 b................	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	*a*	85	Phényl-1 diméthyl-3.5 pyrazole, **3 b**	**3 b**/**4 b** : 100/0
1 c................	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_3	*a*	85	Méthyl-1 phényl-3 pyrazole, **3 c** + méthyl-1 phényl-5 pyrazole, **4 c**	**3 c**/**4 c** : 75/25
1 d................	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_3	*a*	80	Diméthyl-1.5 phényl-3 pyrazole, **3 d** + diméthyl-1.3 phényl-5 pyrazole, **4 d**	**3 d**/**4 d** : 75/25
1 e (*)............	*n*-C_4H_9	CH_3	H	H	*a*	80	*n*-Butyl-1 pyrazole, **3 e**	**3 e**/**4 e** : 100/0
2 a................	CH_3	CH_3	–	–	*a*	50	Méthyl-1 indazole, **5 a**	**5 a**/**6 a** : 100/0
1 a................	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	*b*	40	Triméthyl-1.3.5 pyrazole, **3 a** (≡ **4 a**)	–
1 e................	*n*-C_4H_9	CH_3	H	H	*b*	30	*n*-Butyl-1 pyrazole, **3 e**	**3 e**/**4 e** : 100/0

Méthode *a*, Ion thiophénolate, *b*, triphénylphosphine.

(*) L'iodure de *n*-butyl-1 méthyl-2 pyrazolium n'a pas été décrit dans la référence (⁹) : F 95-96° (éthanol); analyse : trouvé %, C, 36,07; H, 5,73.

Les résultats obtenus montrent :

(*a*) dans les conditions employées la méthode utilisant le thiophénol et la catalyse par transfert de phase donne des rendements supérieurs à celle utilisant la triphénylphosphine;

(*b*) les groupes partants se classent dans l'ordre : méthyle > *n*-butyle > phényle, comme dans la thermolyse, mais la réaction est plus sélective.

La simplicité du mode opératoire, les bons rendements obtenus et la plus grande sélectivité, font que la méthode de déalkylation par l'ion thiophénolate dans les conditions de la catalyse par transfert de phase, peut remplacer avantageusement la pyrolyse thermique.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) A. N. Kost et I. I. Grandberg, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 6, 1966, p. 417.

(2) L. C. Behr, R. Fusco et C. H. Jarboe, *Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings*, John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 75 et 315.

(3) K. Schofield, M. R. Grimmett et B. R. T. Keene, *The Azoles*, Cambridge University Press, London, 1976, p. 244.

(4) U. Berg, R. Gallo et J. Metzger, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 2621.

(5) H. J. M. Dou, R. Gallo, P. Hassanaly et J. Metzger, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 4275.

(6) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.

(7) J. Elguero, A. Fruchier et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2075.

(8) H. J. M. Dou, J. Elguero, M. Espada et P. Hassanaly, *Anal. Quim.* (sous presse).

(9) J. Elguero, R. Jacquier et D. Tizane, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1687.

Laboratoire de Chimie moléculaire,
Université d'Aix-Marseille-III, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de cyclothioiminoalcools* $S_7\,NCH_2OH$, $S_5\,(NCH_2OH)_3$-1.3.5 *et* $S_4\,(NCH_2OH)_4$-1.3.5.7. Note (*) de **René Freymann, Henri Garcia-Fernandez, Marguerite Selim** et **Georgette Capderroque,** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude comparative des spectres infrarouges de 4 000 à 2 500 cm^{-1} de $S_4\,(NCH_2OH)_4$ pur et en solution CCl_4 10^{-3} M/l montre que les 4 liaisons hydrogène intramoléculaires O — H. . . O de $(NCH_2OH)_4$ ne sont pas détruites par dilution, contrairement au cas de O — H . . . O dans $S_7\,NCH_2OH$.

Comparative studies of infrared spectra (4,000-2,500 cm^{-1}) *for* $S_4\,(NCH_2OH)_4$ *pure and diluted* (10^{-3} M/l) *in* CCl_4 *shows that the 4 intramolecular hydrogen bonds of* $(NCH_2OH)_4$ *are not broken by dilution; it is the contrary for* O — H . . . O *in* $S_7\,NCH_2OH$.

A la suite de recherches concernant les liaisons hydrogène ([1]) et, récemment, celles des carboranes [([2]), ([3])], nous avons été conduits à étudier les spectres d'absorption infrarouge (4 000-400 cm^{-1}) de cyclothioiminoalcools en S_7, S_5 ou S_4, soit sous forme de pastilles dans KBr (à 300 ou 80 K), soit pour des solutions 10^{-3} Mol/l environ dans CCl_4 (désassociant) : cette dernière expérience nous permet de distinguer ν (OH) libre (vers 3 590 cm^{-1}) des liaisons intramoléculaires ν (O — H . . . O) (au voisinage de 3 200 cm^{-1} environ).

Les composés examinés ont été préparés par l'un de nous [([4]), ([6])] : les thioimines cycliques S_7NH et $S_5\,(NH)_3$-1.3.5 sont synthétisées par réduction du nitrure de soufre S_4N_4 par de l'hydrazine adsorbée sur gel de silice activée ([4]).

La thioimine $S_4\,(NH)_4$-1.3.5.7 se prépare par réduction à chaud du nitrure de soufre S_4N_4 par une solution de chlorure stanneux en milieu méthanolique [méthode de Mewsen ([5]) améliorée].

Les imines obtenues sont ensuite purifiées par recristallisation dans le benzène.

Par action sur l'imine à chaud, de formaldéhyde en solution aqueuse, on obtient les cyclothioimino-alcools S_7NCH_2OH, $S_5\,(NHCH_2OH)_3$-1.3.5 et $S_4\,(NCH_2OH)_4$-1.3.5.7 correspondants. Ces thioiminoalcools sont purifiés par recristallisations répétées dans le tétrachlorure de carbone [F 108,6, 148 et 173°C].

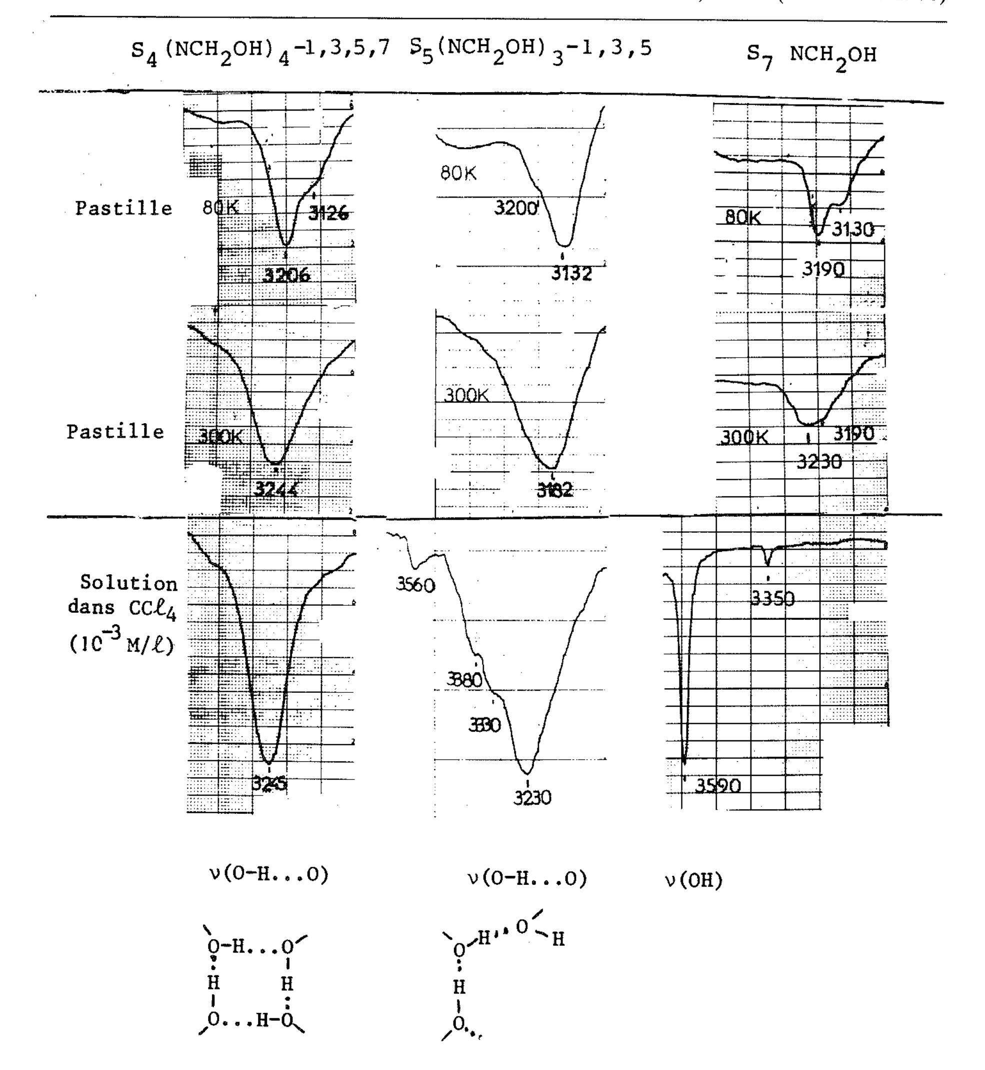
Donnons à titre d'exemple la préparation du thioiminoalcool $S_5\,(NCH_2OH)_3$-1.3.5.

Dans un ballon de 250 cm^3 muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 2 g (∼ 10^{-2} Mol) d'imine $S_5\,(NH)_3$-1.3.5 puis 50 cm^3 d'eau distillée, 10 cm^3 de soude N/10, 5 cm^3 d'aldéhyde formique en solution aqueuse à 30 % et 60 cm^3 de benzène pur. On chauffe au bain-marie à 80°C pendant 2 à 3 h, puis, après refroidissement, on décante la couche benzénique que l'on évapore ensuite à sec. Le thioiminoalcool ainsi obtenu est recristallisé plusieurs fois dans le tétrachlorure de carbone (F 148°C).

I. Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. — Les figures et le tableau précisent les types de liaisons.

Tableau

	$S_4\,(NCH_2OH)_4$	$S_5\,(NCH_2OH)_3$	$S_7N\ CH_2OH$
Solide ν (O — H . . . O) 80 K . .	3 206	3 132	3 190 3 130
Solide ν (O — H . . . O) 300 K . .	3 244	3 182	3 225 3 180
Solution 10^{-3} M/l CCl_4 (300 K) :			
ν (OH) libre		3 560	3 590
ν (O — H . . . O)	3 245	3 380 3 230 3 330	



1° Le cas de S_4 $(NCH_2OH)_4$ est le plus important :

Pour le solide à 300 K on observe ν (O – H . . . O) à 3 244 cm^{-1}; or c'est également à 3 245 cm^{-1} que ν (O – H . . . O) apparaît pour la solution dans CCl_4. Ceci montre *que les liaisons intramoléculaires des quatre* OH *forment un carré* (*voir* fig.) *et que la cage de la molécule* S_4 $(NCH_2OH)_4$ *est donc fermée par quatre liaisons* O – H . . . O (ceci a été confirmé par diffraction X ([7])).

2° Le cas de S_7-NCH_2OH est entièrement différent : en solution dans CCl_4 on observe ν (O – H) libre, intense, à 3 590 cm^{-1}; pour le solide à 300 K, il y a deux composantes de ν (O – H . . . O) à 3 230 et 3 190 cm^{-1}. La première observation établit la désassociation par CCl_4 des liaisons hydrogène intermoléculaires; la seconde conduit à admettre l'existence de *deux types de liaison hydrogène* dans le réseau cristallin : il y aurait deux positions possibles de OH par rapport à l'orbitale libre de l'azote.

3° Le cas de S_5 $(NCH_2OH)_3$ peut être comparé à celui de S_7; toutefois 3 560 est faible (voir *fig.*) et 3 380-3 330 apparaît faible à côté de 3 230, intense.

II. CONTRACTION DU RÉSEAU ENTRE 300 ET 80 K. — La comparaison des données du tableau à 300 et 80 K montre des variations de fréquence de 1,2 à 1,6 % pour les composantes de ν (O — H. . . O); il serait utile de comparer ces valeurs aux données de la diffraction X car nous attribuons les variations à la contraction du réseau.

(*) Séance du 30 octobre 1978.

(1) R. FREYMANN, *Ann. Phys.*, 20, 1933, p. 243 et *J. Chem. Phys.*, 497, 1938, p. 6; M. FREYMANN, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 11.

(2) R. FREYMANN, A. BULLIER, G. CAPDERROQUE et M. SELIM, *Analusis*, 256, 1976, p. 4.

(3) R. FREYMANN, B. BARTET, G. CAPDERROQUE et M. SELIM, *Comptes rendus*, 284, série B, 1977, p. 527.

(4) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1210.

(5) A. MEWSEN, *Ber.*, 62, 1929. p. 1959.

(6) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 60.

(7) C. STORA et H. GARCIA-FERNANDEZ (à paraître).

Physique expérimentale moléculaire,
Université Pierre-et-Marie-Curie, Tour 22,
4, *place Jussieu,* 75230 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel, dans le cas d'électrodes d'or* (100) *massives ou en couches minces, au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium.* Note (*) de **Jean Lecœur, Claude Sella** et **Jean-Claude Martin,** présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On réalise des électrodes d'or monocristallines (100) massives ou en couches minces, par différentes techniques. Les électrodes étant polarisées au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium, on étudie l'influence de la borne négative du domaine de polarisation sur l'allure des courbes de capacité différentielle en fonction du potentiel C (E). On montre que le potentiel de charge nulle, caractéristique de cette orientation cristallographique, est situé à (+0,10, ±0,01) V/(e. c. s.).

Solid or thin layer gold single crystal electrodes (100) *were prepared by different techniques. These electrodes being in contact with sodium fluoride aqueous solutions, the influence of the negative end of the range of potential used on the shape of the capacity-potential* C (E) *is shown. The zero charge potential characterizing this crystallographic orientation is* (+0.10, ±0.01) V/(*s. c. e.*).

Dans une étude précédente ([1]) nous avons comparé, dans le cas de l'or, les valeurs de potentiel de charge nulle mesurées aux valeurs d'énergie de surface calculées, pour un certain nombre d'orientations cristallographiques. Il était alors apparu nécessaire de déterminer avec précision les valeurs de potentiel de charge nulle des deux orientations (111) et (100) qui sont les plans cristallins de bas indices ayant les plus fortes densités atomiques. On étudie donc ici l'orientation (100), le plan (111) ayant fait l'objet d'une précédente publication ([2]).

La réalisation d'électrodes monocristallines, dont la surface de travail correspond à une orientation cristallographique définie, nécessite toujours après la coupe et le polissage mécanique du cristal, une élimination de la couche d'écrouissage. Dans le cas de l'or, le procédé le plus couramment employé est le polissage électrochimique des électrodes dans des bains de cyanure de potassium. Cette technique provoque toujours une dissolution anodique très irrégulière de la surface des cristaux, créant ainsi une microgéométrie superficielle assez importante (*fig.* 1). La difficulté à caractériser la structure cristalline de telles surfaces nous avait conduits pour le plan (111) à préparer celui-ci par d'autres techniques ([2]). Dans la présente étude, trois méthodes de préparations sont employées.

La première consiste à réaliser des couches épitaxiques d'or d'orientation (100), par hétéroépitaxie sur des faces (100) de monocristaux de NaCl. Le dépôt d'or (1 500 Å) est réalisé par pulvérisation cathodique triode dans un système spécial garantissant une très haute pureté ([3]). Les couches sont déposées à 450°C sur des substrats préparés, soit par clivage à l'air, soit par polissage mécanique suivi d'une dissolution superficielle dans un mélange eau-alcool (50-50). Après un recuit de 1 h à 500°C sur leur substrat, une étude des couches par microscopie électronique (*fig.* 2) révèle qu'elles sont parfaitement monocristallines et continues, avec quelques macles de croissance, fautes d'empilement et dislocations. La surface des dépôts (*fig.* 3) reproduit sensiblement la topographie du substrat de NaCl. Afin d'être ensuite décollées sans dommage, les couches sont renforcées mécaniquement par un dépôt d'or supplémentaire de 2 µm, réalisé par pulvérisation cathodique. Après décollage du substrat, les couches sont lavées à l'eau très pure pour éliminer toute trace de NaCl et collées sur un support rigide en acier inoxydable à l'aide d'une résine non conductrice et inerte électrochimiquement (Scotch-Cast).

La seconde méthode d'élaboration des électrodes consiste à utiliser des disques d'or monocristallins (12 mm de diamètre, 2 mm d'épaisseur) d'orientation (100), polis mécaniquement (pâte diamantée 0,5 µm, puis « Syton-E ») et à éliminer la couche d'écrouissage de quelques microns, par une attaque ionique sous vide avec des ions Argon.

La difficulté principale de cette méthode est de réaliser une attaque uniforme sans contaminer la surface, car les canons à ions généralement conçus à cet effet sont souvent polluants. Des essais effectués sur nos monocristaux au moyen de différents systèmes commerciaux (Microetch, canon à champ symétrique avec rotation de l'échantillon. etc.) ont toujours donné des résultats électrochimiques anormaux, traduisant une pollution importante de la surface par certains éléments du canon qui se pulvérisent et contaminent le faisceau ionique. La mise au point au Laboratoire de Physique des Matériaux du C.N.R.S. d'un système de pulvérisation triode [3], fonctionnant dans une enceinte ultravide avec plasma confiné dans un tube de silice et un canon à électrons spécialement protégé, a permis d'obtenir des attaques uniformes très rapides (1 µm/mn), sous faible énergie (300 eV). Après un recuit sous vide ($1 . 10^{-8}$ Torr), de 1 h à 500°C, on obtient des surfaces d'électrodes exemptes d'écrouissage et non contaminées. Le relief des surfaces ainsi attaquées (*fig.* 4), étant aussi important que celui résultant d'une dissolution électrochimique (*fig.* 1), nous avons tenté de réduire celui-ci.

La troisième méthode de préparation des électrodes consiste à faire croître par homoépitaxie et recuit sous vide des monocristaux d'or massifs (100). Après élimination des couches écrouies, par dissolution électrochimique ou par attaque ionique sous vide, le monocristal est chauffé à 500°C dans le système spécial de pulvérisation triode indiqué précédemment [3] et l'on effectue un dépôt d'or d'environ 12 µm à la vitesse de 2 µm par heure. La croissance de l'or se faisant par monocouches sans nucléation, l'orientation cristallographique (100) de la surface est parfaitement conservée (*fig.* 6). La température du cristal et l'énergie des particules pulvérisées (10 eV) permettent une diffusion superficielle suffisante pour assurer une atténuation importante du relief initial et l'apparition de marches cristallines (*fig.* 5). Un tel phénomène n'a pas été observé dans le cas de dépôts d'or réalisés à 500°C par évaporation sous vide.

Pour étudier électrochimiquement ces différents échantillons, on les place dans un porte-électrode spécial déjà décrit dans une publication antérieure [2]. Le montage des électrodes étant fait à l'air, les surfaces de travail sont légèrement contaminées lorsqu'on les plonge dans les solutions électrolytiques aqueuses de NaF. On effectue donc, préalablement à l'enregistrement des courbes de capacité différentielle en fonction du potentiel C (E), une série de cycles de balayages en potentiel, dans le domaine de polarisation (−0,8 à +1,2) V/(e. c. s.), afin d'éliminer les impuretés par des oxydations successives [4]. Après quelques dizaines de cycles, la courbe d'intensité en fonction du potentiel I (E) atteint sa forme définitive (*fig.* 7).

Explications de la Planche

Fig. 1. — Surface d'un monocristal d'or massif (100), après polissage électrochimique. Microscopie Optique (M. O.).

Fig. 2. — Micrographie et microdiffraction électronique en transmission d'une couche d'or monocristalline, obtenue par épitaxie sur une face (100) de NaCl.

Fig. 3. — Surface d'une couche épitaxique d'or de 1 500 Å, déposée sur une face de clivage (100) de NaCl (M. O.).

Fig. 4. — Surface d'un monocristal d'or massif (100) après une attaque ionique de 30 mn sous 300 V (M. O.).

Fig. 5. — Nouvel aspect de la surface du monocristal représenté sur la figure 4, après homoépitaxie d'une couche d'or de 12 µm à 500°C (microscopie électronique à balayage).

Fig. 6. — Diffraction électronique par réflexion (50 kV), donnée par la surface du cristal indiqué sur la figure 5. Azimut ⟨ 110 ⟩ parallèle au faisceau.

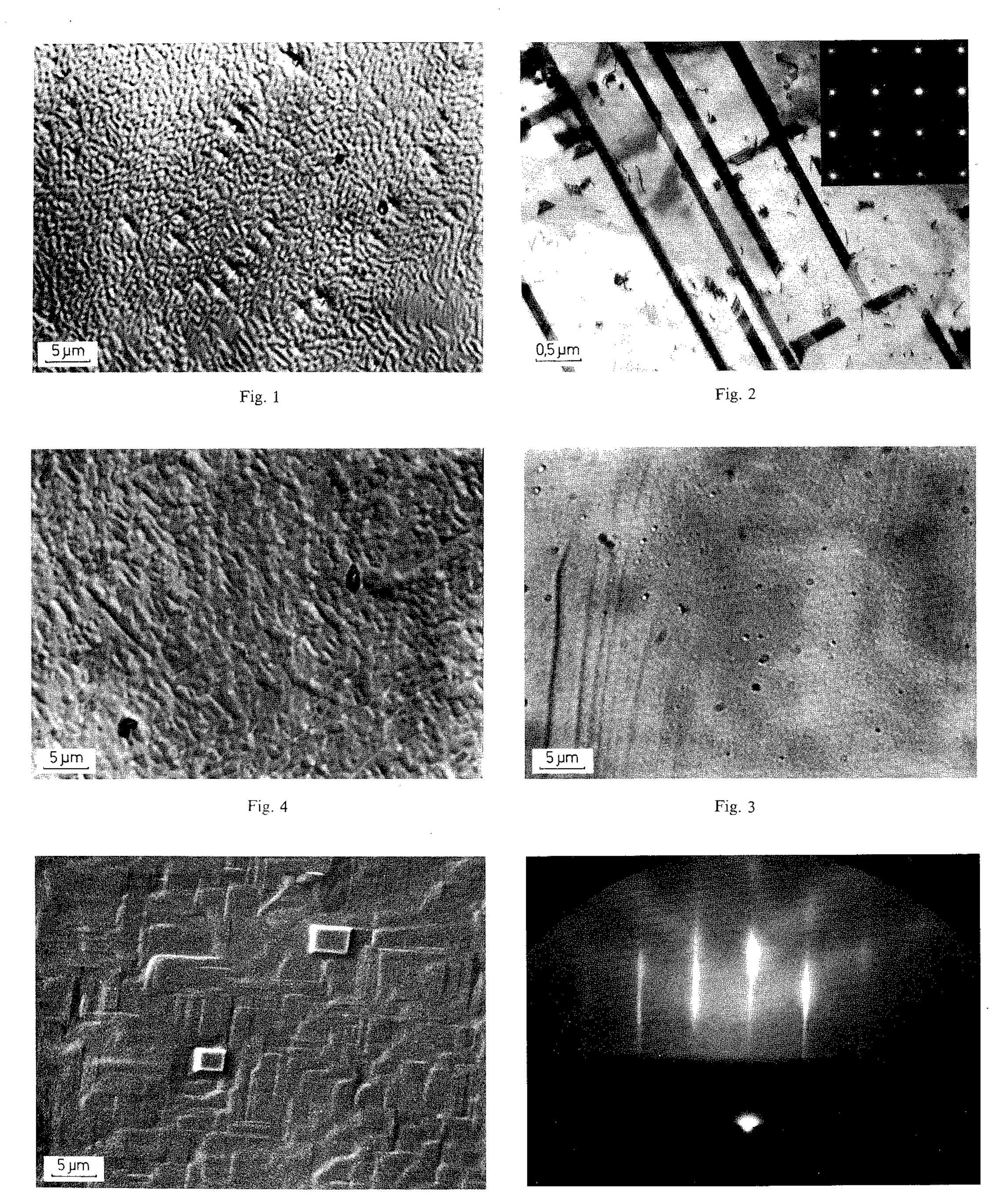


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 4

Fig. 3

Fig. 5

Fig. 6

On a montré qu'en solutions aqueuses diluées de fluorure de sodium, le potentiel du minimum des courbes C (E) est le potentiel de charge nulle (p. c. n.) de l'interface étudiée ([5]). Pour déterminer le p. c. n. caractéristique de l'orientation cristallographique (100), on a limité la borne négative du domaine de polarisation à la valeur −0,1 V/(e. c. s.). En effet, lorsqu'on fait varier la borne négative de −0,8 à −0,1 V/(e. c. s.), on observe à chaque balayage positif une évolution des courbes C (E), quel que soit le mode de préparation de

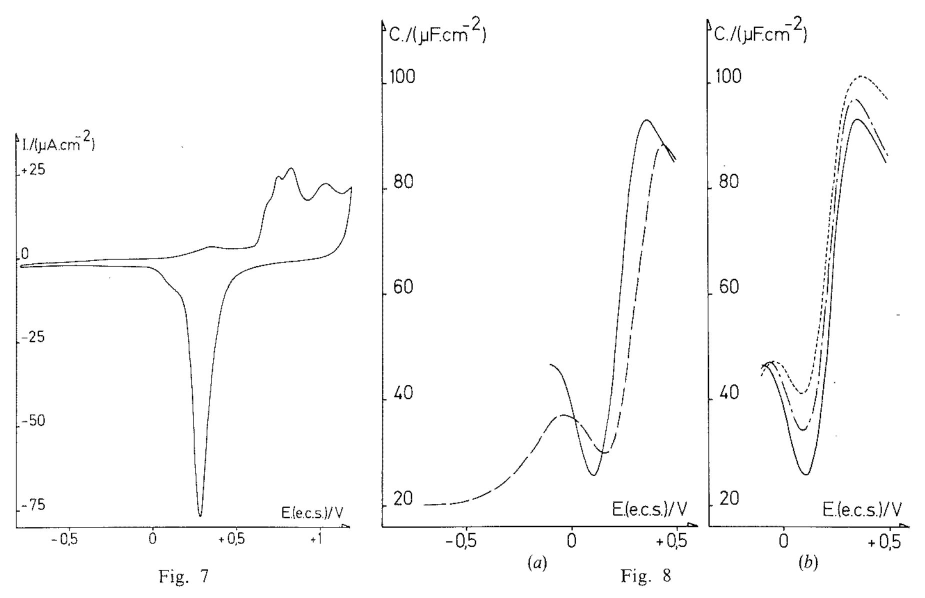


Fig. 7 Fig. 8

Fig. 7. — Courbe I (E) obtenue avec des électrodes d'or monocristallines (100), massives ou en couches minces, en solution de NaF 0,01 M, à 25°C; vitesse de balayage 0,01 V . s^{-1}.

Fig. 8. — Courbes C (E) obtenues avec des électrodes d'or monocristallines (100), massives ou en couches minces, à 25°C; balayages positifs, vitesse 0,01 V . s^{-1}, fréquence 24 Hz. *a* en solution de NaF 0,01 M, — — — borne négative −0,8 V/(e. c. s.), ——— borne négative −0,1 V/(e. c. s.); *b* borne négative − 0,1 V/(e. c. s.). Concentrations en NaF : -------- 0,04 M, — - — 0,02 M, ——— 0,01 M.

l'électrode ou la pureté du métal utilisé. Ce phénomène se traduit par un déplacement du p.c.n., de (+ 0,10, ± 0,01) V/(e.c.s.) pour la borne − 0,1 V/(e.c.s.) à (+ 0,15, ± 0,01) V/(e.c.s.) pour la borne − 0,8 V/(e.c.s.) (*fig.* 8 *a*). Or l'examen simultané des courbes I (E) en balayage positif, révèle la présence d'un petit pic d'oxydation à + 0,35 V/(e.c.s.) qui croît lorsqu'on déplace la borne négative du domaine de polarisation de − 0,1 à − 0,8 V/(e.c.s.). On peut donc penser qu'il se forme par réduction au-delà de − 0,1 V/(e.c.s.), un composé superficiel (hydrogène ou impuretés) qui reste adsorbé lors du balayage positif jusqu'à son potentiel d'oxydation de +0,35 V/(e. c. s.). La présence d'un tel composé superficiel pourrait ainsi expliquer le déplacement du potentiel de charge nulle de (+0,10 ±0,01) V/(e. c. s.) vers des valeurs plus positives. Notons que l'hypothèse de la formation d'un tel composé superficiel, a déjà été envisagée lors d'études antérieures en solutions aqueuses de sulfate ou d'halogénures de potassium ([6]).

Dans le domaine de polarisation (−0,1 à +0,5) V/(e. c. s.), l'écart relatif entre les valeurs de capacité différentielle mesurées pour les différents types de surfaces étudiés, varie de 10 à 20 % suivant le potentiel imposé. Ces écarts irréguliers déjà observés lors d'une étude sur

monocristaux (111) [7], ont pour origine le fait que l'aire de travail et le taux de perturbations cristallines superficielles diffèrent suivant l'importance du relief de la surface de chaque type d'électrode. Par contre le potentiel de charge nulle situé à (+0,10, ±0,01) V/(e. c. s.) (*fig.* 8 *b*) reste identique quel que soit le mode de préparation de la surface des monocristaux; polissage électrochimique, bombardement ionique, couches minces hétéroépitaxiées sur face (100) de monocristaux de NaCl ou homoépitaxiées sur face (100) de monocristaux d'or. On en conclut donc que cette valeur de potentiel de charge nulle est bien caractéristique de l'arrangement atomique superficiel (100) de l'or.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

([1]) A. Hamelin et J. Lecœur, *Surf. Sc.*, 57, 1976, p. 771.
([2]) J. Lecœur, C. Sella, L. Tertian et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 247.
([3]) C. Sella et J.-C. Martin, *Comptes rendus* (à paraître).
([4]) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
([5]) A. Hamelin et J. Lecœur, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.
([6]) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 371.
([7]) J. Lecœur, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 651.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.;
Laboratoire de Physique des matériaux du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Détermination des caractéristiques de conductivité électrique du fluorure stanneux* SnF_2. Note (*) de **Denis Ansel** et **Jean Debuigne,** présentée par M. Fernand Galais.

Les taux de conduction ionique et électronique des phases α et γ du fluorure stanneux SnF_2 ont été déterminés par la méthode de polarisation de Hebb-Wagner. La conductivité essentiellement ionique de SnF_2 est due à la mobilité de l'anion fluorure, la faible conductivité électronique résiduelle étant due aux électrons.

The Hebb-Wagner polarization method has been used to study the ionic and electronic conductivity rates of the α and γ phases of SnF_2 *stannous fluoride. The ionic conductivity of* SnF_2 *is due to the mobility of the fluoride anion, the low residuel electronic conduction being due to the electrons.*

L'étude structurale du fluorure stanneux SnF_2, entreprise par R. C. McDonald ([1]), a été complétée par les travaux de G. Denes, J. Pannetier et J. Lucas [([2]), ([3]), ([4])]. De nombreuses études ont été consacrées aux propriétés de transport de fluorures de structure ionique type fluorine, mettant en évidence la mobilité des anions fluorure interstitiels F_i' associés aux lacunes $V_F^{\cdot}$. Les trois variétés allotropiques de SnF_2 ne possèdent pas une structure à caractère ionique, mais présentent une structure à caractère moléculaire. Récemment, nous avons abordé l'étude des caractéristiques de conductivité électrique des phases αSnF_2 et γSnF_2 [([5]), ([6])]. La conductivité de ces phases est sensiblement du même ordre de grandeur que celle de βPbF_2 ([7]) (*fig.* 1) avec une énergie d'activation de 0,52 eV pour αSnF_2 et 0,74 eV pour γSnF_2, supportant l'hypothèse d'une conduction intrinsèque par lacunes V_F, c'est-à-dire une migration d'anions fluorure dans la structure. L'énergie d'activation faible dans αSnF_2 peut résulter de la présence d'anions fluorure liés à un seul étain et, par conséquent, d'une énergie de formation de défauts de Frenkel faible. Par contre, dans γSnF_2, tous les fluors sont liés à deux étains, ce qui se traduit par une conductivité plus faible, avec une énergie d'activation plus grande.

Afin de déterminer la nature et la participation respective des différents porteurs de charges responsables de la conductivité de SnF_2, nous avons mis en œuvre deux méthodes :

— la méthode de Tubandt;

— la méthode de polarisation de Hebb-Wagner.

La grande fragilité des pastilles de SnF_2 n'a pas permis des pesées suffisamment précises pour la détermination, par la méthode de Tubandt, d'une valeur significative du taux de conduction ionique. Néanmoins, un essai effectué avec un courant de polarisation de 6 μA (tension aux bornes de la cellule = 1,5 V) pendant 216 h, s'est traduit par une perte de masse à la cathode et un gain de masse à l'anode : le passage du courant s'est donc accompagné d'une migration de l'anion fluorure de la cathode à l'anode.

La méthode de polarisation a été réalisée avec la chaîne galvanique suivante :

$$\ominus \mathrm{Sn} \underset{\substack{\mathrm{Sn} \\ \mathrm{SnF_2}}}{|} \mathrm{SnF_2} \underset{\mathrm{Au}}{|} \mathrm{graphite} \oplus .$$

Le bon contact entre l'électrode réversible $Sn + SnF_2$ et la pastille de SnF_2 est obtenu en comprimant ensemble, sous une pression de 5 000 kg/cm², une pastille de SnF_2 et une pastille du mélange $Sn + SnF_2$, préalablement précomprimées sous 1 000 kg/cm². L'électrode bloquante est obtenue par évaporation, sous vide, d'une couche d'or sur laquelle s'applique le contact de graphite. La chaîne galvanique est polarisée par une source de

tension de précision « Knick S 26 ». La tension de polarisation est mesurée par un électromètre « Keithley 616 » et le courant déterminé par la tension aux bornes d'une résistance étalon en série avec la chaîne galvanique. Les valeurs du courant stationnaire I_s après polarisation ne sont prises en compte que si leur évolution en 1 h reste inférieure à 1 %.

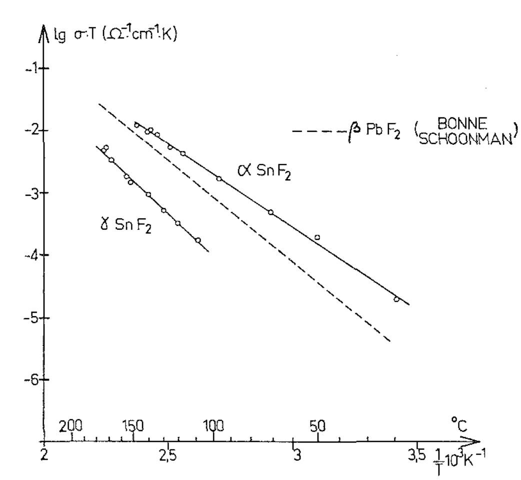


Fig. 1. — Conductivité électrique des phases αSnF_2 et γSnF_2.

Si l'anode est une électrode parfaitement bloquante pour l'ion mobile, dans l'état stationnaire le courant d'origine ionique est nul et I_s résulte de la mobilité des seuls électrons et trous. Dans ces conditions, la théorie de Wagner permet le calcul de l'intensité du courant stationnaire résiduel ([8]) :

$$(1) \quad I_s = I_e + I_h = \frac{kT}{qA}\left\{\sigma_e^0\left(1-\exp\left(-\frac{qE}{kT}\right)\right)+\sigma_h^0\left(\exp\left(\frac{qE}{kT}\right)-1\right)\right\},$$

où I_e et I_h, intensité du courant due respectivement aux électrons et aux trous; σ_e^0 et σ_h^0, conductivité relative aux électrons et aux trous dans SnF_2 en équilibre avec Sn (activité de Sn = 1); q, charge élémentaire $=1{,}602.10^{-19}$ C; k, constante de Boltzmann $=1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1}; E, tension appliquée; A, facteur de forme de l'électrolyte (épaisseur/surface).

Afin de déterminer les contributions respectives des électrons et des trous dans le courant stationnaire résiduel, nous avons étudié l'évolution de I_s en fonction de la tension de polarisation E, sur αSnF_2 à 127 ± 1°C (*fig.* 2).

La contribution prépondérante des électrons dans la conduction électronique est traduite par le palier de la courbe $I_s = f(E)$ pour $E \leqq 0{,}5$ V. En effet, lorsque $\exp(-qE/kT) \ll 1$, la valeur de I_s est constante et égale à $(kT/qA)\,\sigma_e^0$ si $\sigma_e^0 \gg \sigma_h^0$. Ce palier à $I_s = 13 \pm 1$ mA permet donc le calcul de σ_e^0 à 127°C (400 K) :

$$\sigma_e^0 = 4{,}8 \pm 0{,}4.10^{-8}\,(\Omega.\text{cm})^{-1}.$$

Quand E est supérieur à 0,5 V, $\exp(-qE/kT) \ll 1$ et l'expression (1) devient

$$(2) \quad I_s = \frac{kT}{qA}\left\{\sigma_e^0 + \sigma_h^0 \exp\left(\frac{qE}{kT}\right)\right\}.$$

Si σ_e^0 était négligeable devant $\sigma_h^0 \exp(q\,E/k\,T)$, la courbe $\ln I_s = f(E)$ serait une droite de pente q/kT, soit $29\ V^{-1}$ pour $T = 400$ K. Nos mesures ne donnant pas ce résultat, le terme σ_e^0 ne peut être négligé. Nous avons calculé les valeurs de σ_h^0, pour deux valeurs de E supérieures à 0,5 V, à partir des I_s mesurées :

$E = 0{,}6$ V, $\quad I_s = 27{,}5 \,.\, 10^{-9}\ A \rightarrow \sigma_h^0 = 1{,}5 \,.\, 10^{-15}\,(\Omega\,.\,cm)^{-1}$,

$E = 0{,}8$ V, $\quad I_s = 87 \,.\, 10^{-9}\ A \rightarrow \sigma_h^0 = 2{,}3 \,.\, 10^{-17}\,(\Omega\,.\,cm)^{-1}$.

La fraction électronique de la conductivité de αSnF_2 est donc due en majorité aux électrons, σ_e^0 étant nettement supérieur à σ_h^0, et αSnF_2 en équilibre avec Sn se comporte comme un semi-conducteur de type *n*.

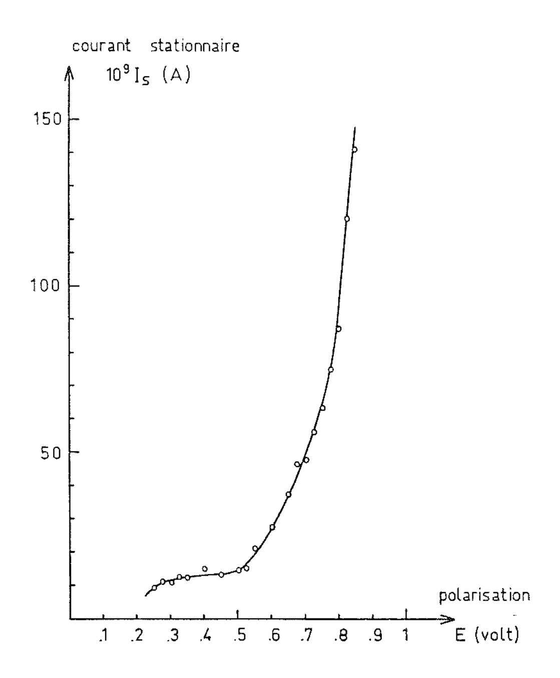


Fig. 2. — Évolution du courant électronique en fonction du potentiel de polarisation. Cellule $Sn\,|\,\alpha SnF_2\,|\,Au$ à 127 ± 1°C.

Les taux de conduction électronique et ionique ont été déterminés pour des températures supérieures à 100°C, la tension de polarisation utilisée étant de 0,35 V. Le courant initial I_0, dû à tous les porteurs de charges (d'origine ionique et électronique), est déterminé à partir de la valeur de la conductivité totale de SnF_2. Le taux de conduction électronique est défini, pour cette tension de polarisation, par $\tau_e = I_s/I_0$ et le taux de conduction ionique par $\tau_i = 1 - \tau_e$. Les valeurs de τ_e ainsi déterminées sont résumées dans le tableau ci-dessous :

θ (°C)	110	127	146	αSnF_2
τ_e	$1{,}8\,.\,10^{-4}$	$3\,.\,10^{-4}$	$3{,}7\,.\,10^{-4}$	
θ (°C)	155	163	171	γSnF_2
τ_e	$7{,}4\,.\,10^{-3}$	$9{,}3\,.\,10^{-3}$	$1{,}4\,.\,10^{-2}$	

Bien que pour les dernières mesures (γ SnF_2 à 171°C), la tension de polarisation utilisée nous écarte peut-être du domaine de validité de la théorie de polarisation de Wagner ([9]), le taux de conduction ionique dans γ SnF_2 peut être considéré comme supérieur à 0,99.

La conductivité électrique des phases α SnF_2 et γ SnF_2 est donc essentiellement d'origine ionique, liée à la mobilité d'anions fluorure, la faible conductivité électronique résiduelle étant due aux électrons. Ces résultats sont en accord avec les caractéristiques structurales de SnF_2 [([2]), ([3]), ([4])]. En effet, l'étude de la stéréochimie de l'étain II a montré que la paire libre est fortement liée à l'étain, occupant une orbitale dont la place est bien définie dans le réseau cristallin et, par conséquent, ne peut participier à la conduction.

Ceci différencie SnF_2 de certains composés de l'étain comme $CsSnBr_3$ dans lequel le doublet d'électrons n'est pas localisé, les caractéristiques de conductivité électrique étant alors celles d'un composé de type semi-conducteur ou de type métallique [([10]), ([11])].

(*) Séance du 2 octobre 1978.

([1]) R. C. McDonald, H. Ho-Kuen Hau et K. Eriks, *Inorg. Chem.*, 15, n° 4, 1976, p. 762.
([2]) G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas et J. Y. Le Marouille, *J. Sol. State Chem.* (à paraître).
([3]) G. Denes, J. Pannetier et J. Lucas, *J. Sol. State Chem.* (à paraître).
([4]) G. Denes, *Thèse*, Rennes, juillet 1978.
([5]) D. Ansel, J. Debuigne, G. Denes, J. Pannetier et J. Lucas, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 376.
([6]) D. Ansel, *Thèse*, Rennes, avril 1978.
([7]) R. W. Bonne et J. Schoonman, *Sol. State Com.*, 18, 1976, p. 1005.
([8]) F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Pub. Co., ed., 1974.
([9]) A. V. Joshi et C. C. Liang, *J. Phys. Chem. Sol.*, 36, 1975, p. 927.
([10]) J. Barrett, S. R. A. Bird, J. D. Donaldson et J. Silver, *J. Chem. Soc*, (A), 1971, p. 3105.
([11]) D. E. Scaife, P. F. Weller et W. G. Fisher, *J. Sol. State Chem.*, 9, 1974, p. 308.

Laboratoire de Métallurgie et Physicochimie des Matériaux,
I.N.S.A. B.P. n° 14A, 35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Nouveaux verres conducteurs par les ions* Ag^+ *et* Li^+ (1).
Note (*) de **Jean-Pierre Malugani, Alain Wasniewski, Michel Doreau** et **Guy Robert,** présentée par M. Fernand Gallais.

Une étude comparative entre les systèmes vitreux $AgPO_3$-Ag_2SO_4 et $LiPO_3$-Li_2SO_4 a été effectuée. Elle a porté notamment sur les températures de transition vitreuse, la conductivité électrique et les spectres de diffusion Raman.

Des conductivités maximales de 4.10^{-6} et de 10^{-7} $(\Omega.cm)^{-1}$ à température ambiante ont été obtenues respectivement dans le premier et le deuxième système. Elles correspondent, dans les deux cas, aux limites d'existence des domaines vitreux. Les spectres Raman ne montrent pas de modifications des bandes caractéristiques de $AgPO_3$ et $LiPO_3$ vitreux avec la composition.

The glass transition temperatures, the electrical conductivities and the Raman spectra of $AgPO_3$-Ag_2SO_4 *and* $LiPO_3$-Li_2SO_4 *glasses are studied and compared.*

The maximum electrical conductivity reaches 4.10^{-6} *in the first system and* 10^{-7} $(\Omega.cm)^{-1}$ *in the second system. In both cases they are obtained at the limit of glass forming region. The Raman spectra do not show modifications of the bands relative to the glassy* $AgPO_3$ *and* $LiPO_3$.

Les études effectuées au laboratoire sur les verres à base de métaphosphate d'argent ont montré qu'il était possible de trouver des matériaux vitreux possédant, à la température ordinaire, une conductivité ionique élevée voisine de 10^{-2} $(\Omega.cm)^{-1}$ [(2)-(4)]. Dans chaque système étudié, la conductivité maximale correspond à la limite d'existence du domaine vitreux et l'analyse des spectres Raman laisse penser que la structure des anions polyphosphate n'est pas modifiée (4).

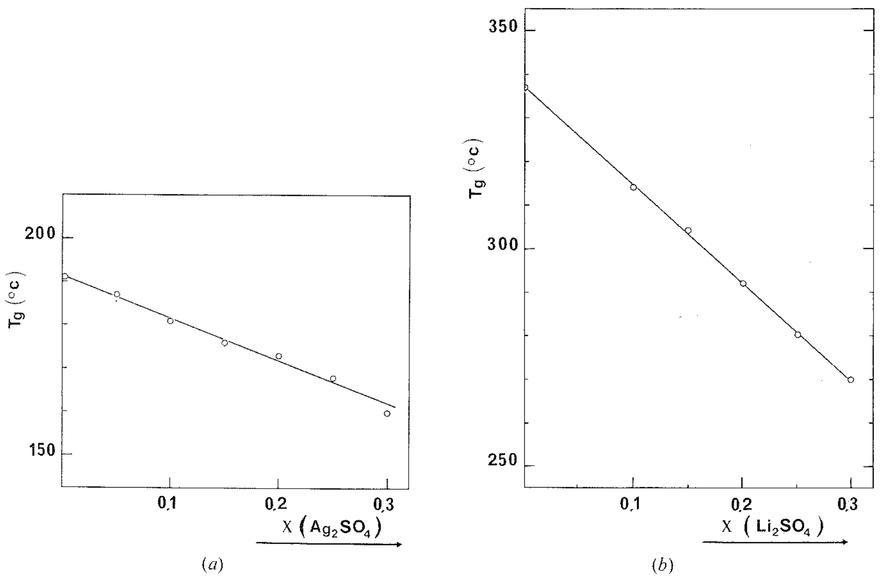


Fig. 1. — Variation de la température de transition vitreuse (Tg) avec la composition (exprimée en fraction molaire X) (*a*) verres $AgPO_3$-Ag_2SO_4; (*b*) verres $LiPO_3$-Li_2SO_4.

Une première série d'études réalisée sur les systèmes vitreux du type métaphosphate et halogénure de lithium $LiPO_3$-LiX avec X = F, Cl, Br — études dont les résultats ne sont pas encore publiés — ont mis en évidence de grandes analogies de comportement avec les systèmes correspondants à base de métaphosphate d'argent.

Dans le but de poursuivre l'étude comparative entre les systèmes à base de $AgPO_3$ et $LiPO_3$, nous présentons les résultats relatifs aux systèmes $AgPO_3$-Ag_2SO_4 et $LiPO_3$-Li_2SO_4.

L'élaboration des verres a été effectuée par fusion, en tubes de silice scellés sous vide primaire, des mélanges de polyphosphate et de sulfate, puis trempe à la température ambiante. Les sulfates d'argent et de lithium ont été, au préalable, déshydratés sous vide primaire respectivement à 200°C pendant 24 h, et 400°C pendant 48 h. Les mélanges ont été maintenus à la fusion entre 500-600°C dans le cas des verres à l'argent, et entre 600-700°C dans le cas des verres au lithium.

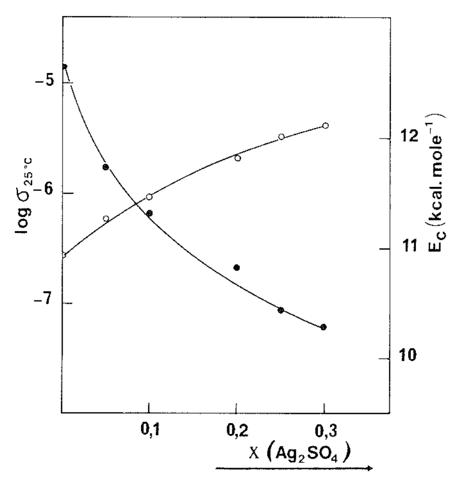


Fig. 2. — Variations de log σ 25°C (○) et de l'énergie d'activation E_c (●) en fonction de la fraction molaire X en Ag_2SO_4 dans les verres $AgPO_3$-Ag_2SO_4.

L'homogénéisation du liquide a été obtenue par agitation à intervalles de temps réguliers.

Les matériaux obtenus après trempe sont incolores et transparents dans tout le domaine vitreux. Des échantillons cylindriques (∅ 9 mm ; $e \simeq 3$ mm) destinés aux mesures électriques ont été taillés dans la masse solide, et des électrodes métalliques ont été déposées sur chaque face par évaporation sous vide d'argent (verres $AgPO_3$-Ag_2SO_4) ou par pulvérisation cathodique de platine (verres $LiPO_3$-Li_2SO_4).

Les mesures électriques ont été effectuées sur des échantillons recuits pendant 24 h à des températures inférieures de 20-30°C à leurs températures de transition vitreuse (Tg) déterminées par analyse thermique différentielle. La figure 1 représente l'évolution du Tg en fonction de la composition pour chacun des verres étudiés. Cette variation est linéaire comme dans le cas des verres appartenant aux systèmes MPO_3-MX avec X = Cl, Br et M = Ag ou Li.

La conductivité électrique totale a été déterminée par la méthode du tracé des diagrammes d'impédance complexe. Dans le domaine de température envisagé (température ambiante — Tg) elle suit une loi du type Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_c/RT)$, E_c étant l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction.

Dans chacun des deux systèmes la variation de la conductivité est étroitement liée à celle de l'énergie d'activation E_c, le terme préexponentiel σ_0 demeurant pratiquement constant dans le domaine de composition exploré. Dans les deux cas, la conductivité est d'autant plus élevée que la teneur en M_2SO_4 est grande, et elle est maximale pour la composition

correspondant à la limite du domaine vitreux. L'énergie d'activation est alors minimale. Les figures 2 et 3 présentent à titre d'illustration les variations du logarithme de la conductivité à 25°C et de l'énergie d'activation avec la teneur en M_2SO_4.

Dans ces matériaux, la conduction est vraisemblablement assurée principalement par les ions Ag^+ ou Li^+. En effet, la conductivité électronique déterminée sur le verre $AgPO_3$: 0,7 + Ag_2SO_4 : 0,3 à l'aide d'une cellule dissymétrique Ag/verre/Pt [5] est de l'ordre de 10^{-7} $(\Omega.cm)^{-1}$ à 125°C, celle du verre $LiPO_3$: 0,7 + Li_2SO_4 : 0,3 mesurée à l'aide d'une cellule

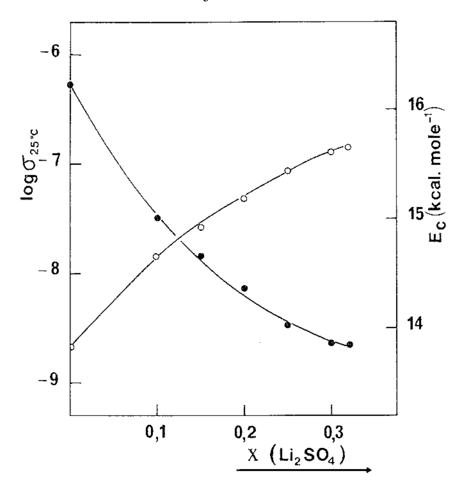


Fig. 3. — Variations de log σ 25°C (○) et de l'énergie d'activation E_c (●) en fonction de la fraction molaire X en Li_2SO_4 dans les verres $LiPO_3$-Li_2SO_4.

du type Pt/verre/Pt [6] étant inférieure à 10^{-6} $(\Omega.cm)^{-1}$ à 230°. Aux températures indiquées, ces valeurs sont plus de 10^3 fois inférieures aux conductivités électriques totales correspondantes. De plus, dans les verres $AgPO_3$-Ag_2SO_4 le nombre de transport des ions Ag^+ calculé par la méthode de la f.e.m. avec des piles Ag/I_2 est dans tous les cas voisin de l'unité. Des études du même type sont en cours avec les verres à base de sels de lithium.

Les spectres Raman de ces verres ne montrent pas, au-dessus de 200 cm^{-1} de modifications notables des bandes caractéristiques de $LiPO_3$ et $AgPO_3$ vitreux avec la composition. La structure du support vitreux MPO_3 demeurant pratiquement inchangée, les sulfates d'argent et de lithium constitueraient, donc semble-t-il, un « sous-réseau » relativement indépendant de la matrice vitreuse. Une semblable hypothèse a déjà été émise par ailleurs dans le cas des verres B_2O_3-Li_2O-LiCl [7].

(*) Séance du 23 octobre 1978.
(1) Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.R.E.T.

(2) J.-P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau et G. Robert, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 111.
(3) J.-P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert et A. Alrikabi, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 427.
(4) J.-P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert et R. Mercier, *Mat. Res. Bull.* (sous presse).
(5) C. Wagner, 7e *C.I.T.C.E.*, 1955, p. 361.
(6) W. Weppner et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1977, p. 35.
(7) A. Levasseur, B. Cales, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 205.

Laboratoire d'Electrochimie, Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex.

PHYSICOCHIMIE STRUCTURALE. — *Moments dipolaires et distribution électronique dans quelques hétérocycles benzazoliques.* Note (*) de **Anne-Marie Galy, Jeannine Llinarès, Jean-Pierre Galy** et **Jacques Barbe,** présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré à 25°C dans le benzène anhydre les moments dipolaires de quelques benzoxazoles et benzothiazoles diversement 2-substitués. La comparaison de ces valeurs expérimentales avec les moments dipolaires calculés par addition vectorielle d'incréments moléculaires est en accord avec un caractère le plus souvent faiblement délocalisé pour la double liaison de l'hétérocycle.

The authors have measured dipole moments of some benzazoles such as different 2-substituted derivatives of benzoxazole and benzothiazole. Then they have calculated theoretical dipole moments of these compounds using a vectorial molecular increment method. The comparison of experimental and theoretical values agrees with a slight delocalized character for the heterocyclic double bond. Moreover a tautomeric equilibrium is suggested for the benzoxazolone, one of the compounds studied.

Dans le but d'en préciser la distribution électronique, on a étudié les moments dipolaires de quelques benzoxazoles et benzothiazoles diversement 2-substitués. Cette étude a consisté en la comparaison des moments dipolaires expérimentaux et calculés par addition vectorielle d'incréments moléculaires. Les expériences ont été conduites dans le benzène anhydre à la température contrôlée de ($25,00 \pm 0,05$°C). Le domaine de fractions massiques exploré était compris entre 6 et 40.10^{-3}. La méthodologie retenue a été celle de Guggenheim ([1]) et Smith ([2]).

1. DÉRIVÉS BENZOXAZOLIQUES. — On a préparé les deux séries de composés répondant aux formulations générales présentées sur la figure 1.

(*a*)

avec X = H, CH_3, C_2H_5, SCH_3, NH_2, NHC_2H_5, CN, C_6H_5.

(*b*)

Fig. 1

avec X = O, Y = H; X = O, Y = CH_3; X = S, Y = CH_3.

Leurs moments dipolaires expérimentaux, en unités debyes, sont rapportés dans le tableau I.

Pour calculer les moments dipolaires théoriques, on a utilisé les valeurs incrémentielles rassemblées dans le tableau II.

On trouvera dans le tableau III les résultats obtenus avec la première série étudiée.

Si on excepte ici le cas du phényl-2 benzoxazole, la comparaison des valeurs présentées dans les tableaux I et III souligne la bonne concordance existant entre les résultats théoriques et expérimentaux. En conséquence on suggère, par suite de l'usage d'incréments à caractère aliphatique insaturé, une diminution de la symétrie dans la distribution des électrons π. Il s'ensuit une localisation pour la double liaison de l'hétérocycle. Cependant l'usage

TABLEAU I

Composés	Moments dipolaires expérimentaux
Benzoxazole	1,46 ± 0,03; 1,47 (3), 1,42 (4)
Méthyl-2 benzoxazole	1,38 ± 0,06; 1,29 (5)
Éthyl-2 benzoxazole	1,30 ± 0,05
Thiométhyl-2 benzoxazole	1,08 ± 0,05
Amino-2 benzoxazole	1,71 ± 0,05
Éthylamino-2 benzoxazole	2,32 ± 0,02
Cyano-2 benzoxazole	4,37 ± 0,04
Phényl-2 benzoxazole	1,24 ± 0,03; 1,22 (3)
Méthyl-3 benzoxazolone	4,05 ± 0,06; 4,18 (5)
Méthyl-3 benzoxazolethione	4,90 ± 0,05; 4,80 (6)
Benzoxazolone	3,57 ± 0,03; 3,56 (5)

TABLEAU II

Incréments	Moments dipolaires
Indole	2,13 (7)
Furanne	0,72 (7)
Tétrahydrofuranne	1,75 (7)
Vinylméthylsulfure	1,14 (7)
Allylamine	1,31 (7)
Propylidène éthylamine	1,52 (7)
Acrylonitrile	3,44 (7)
Styrène	0,33 (8)
Propène	0,35 (8)
Butène-1.2	0,37 (8)
C=O	2,50 (9)
C=S	2,80 (9)

TABLEAU III

Composés	Moments dipolaires calculés
Benzoxazole	1,61; 1,55 (10), 2,13 (3), 1,67 (4)
Méthyl-2 benzoxazole	1,43
Éthyl-2 benzoxazole	1,38
Thiométhyl-2 benzoxazole	1,01
Amino-2 benzoxazole	1,70
Éthylamino-2 benzoxazole	2,25
Cyano-2 benzoxazole	4,49
Phényl-2 benzoxazole	1,81; 2,14 (3)

simultané dans les calculs d'incréments à caractère aromatique laisse à penser que la structure hétérocyclique ne saurait être purement éthylénique et qu'il existe, de ce fait, une certaine conjugaison, la localisation de la double liaison ne pouvant donc être totale. Cette conjugaison paraît d'ailleurs favorisée en présence d'un substituant à caractère aromatique comme cela est le cas pour le phényl-2 benzoxazole. On peut alors penser que dans ce composé le cycle benzénique porté par le carbone 2 n'est pas orthogonal au plan de l'hétérocycle, comme on pourrait si attendre, mais tend, à l'inverse, dans les limites imposées par les contraintes stériques, vers la coplanéité.

Pour ce qui concerne la deuxième série de molécules étudiées, les résultats sont présentés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composés	Moments dipolaires calculés — Sans interaction mésomérique	Moments dipolaires calculés — Avec interaction mésomérique [(11), (12)]
Méthyl-3 benzoxazolone	3,79	4,17
Méthyl-3 benzoxazolethione	4,08	4,90
Benzoxazolone (énol)	2,05	–
Benzoxazolone (cétone)	4,31	4,55

On remarque ici la différence existant entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées si on ne tient pas compte d'une interaction mésomérique entre les atomes vicinaux N et O du même type que celle déjà relevée chez d'autres hétérocycles azoliques [13]. En outre, on note pour la benzoxazolone l'existence probable d'un équilibre tautomérique dans lequel prédomine la forme cétone.

2. DÉRIVÉS BENZOTHIAZOLIQUES. — On a préparé les composés dont la formulation générale est donnée sur la figure 2.

Fig. 2

avec X = CH_3, SCH_3, OCH_3, NH_2, $N(CH_3)_2$, CN.

On rapporte dans le tableau V, à côté des moments dipolaires expérimentaux, les moments dipolaires calculés à l'aide des incréments déjà cités ainsi que des valeurs suivantes : 0,62 D pour le benzothiophène [7] et 1,00 D pour le méthylvinyléther [8].

TABLEAU V

Composés	Moments dipolaires — Expérimentaux	Moments dipolaires — Théoriques
Méthyl-2 benzothiazole	$1,36 \pm 0,02$	1,52
Thiométhyl-2 benzothiazole	$1,02 \pm 0,03$	1,03
Méthoxy-2 benzothiazole	$1,09 \pm 0,02$	1,07
Amino-2 benzothiazole	$1,80 \pm 0,05$	1,69
Diméthylamino-2 benzothiazole	$2,33 \pm 0,03$	2,36
Cyano-2 benzothiazole	$4,39 \pm 0,03$	4,46

La concordance entre les valeurs calculées et mesurées autorise à étendre aux dérivés benzothiazoliques les commentaires précédemment fait à propos des dérivés benzoxazoliques.

En conclusion, on retient donc que, outre la tautomérie éventuelle de certains composés, les moments dipolaires des benzazoles étudiés s'accordent avec une délocalisation restreinte, quoique non négligeable, de la double liaison hétérocyclique.

(*) Séance du 23 octobre 1978.

([1]) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.

([2]) J. W. SMITH, *Ibid.*, 46, 1950, p. 394.

([3]) V. I. MINKINE, Yu. A. ZHDANOV, I. D. SADEKOV, Yu. A. OSTROUMOV, N. E. SHELEPINE et O. A. RAEVSKII, *Proc. Acad. Sc. U.S.S.R., Chem. sec.*, 169, 1966, p. 783.

([4]) V. S. BOLOTNIKOV, T. V. LIFINTSEVA, S. B. BULGAREVICH, V. N. SCHEINKER, O. A. OSIPOV et A. D. GARNOVSKII, *J. Org. Chem. U.S.S.R.*, 12, 1976, p. 416.

([5]) V. A. GRANZHAN, N. A. POZNANSKAYA, N. I. SHVETSOV-SHILOVSKII, S. K. LAKTIONOVA et M. I. KOLESNIK, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45, 1971, p. 1.

([6]) V. A. GRANZHAN, N. A. POZNANSKAYA, N. I. SHVETSOV-SHILOVSKII et S. K. LAKTIONOVA, *Ibid.*, 48, 1974, p. 1243.

([7]) A. L. MACCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, 1, W. H. FREEMAN, San Francisco, 1963.

([8]) A. L. MACCLELLAN, *Ibid.*, 2, Rahara enterprises, El Cerrito, 1974.

([9]) C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 183.

([10]) Y. FERRÉ, R. FAURE et E. J. VINCENT, *J. Chim. phys.*, 69, 1972, p. 861.

([11]) W. D. KUMLER et A. C. HUITRIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3369.

([12]) V. I. VASSILIEVA et E. I. GURIANOVA, *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 28, 1954, p. 1319.

([13]) J. BARBE, A. CHRAIBI et C. LUU DUC, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 557.

A.-M. G. et J. B. : *Laboratoire de Chimie minérale, U.E.R. de Pharmacie*, 27, *boulevard Jean-Moulin*, 13385 *Marseille Cedex* 4;

J.-P. G. et J. L. : *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences et Techniques, rue Henri-Poincaré*, 13013 *Marseille*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction de mélanges* $NiO-NiFe_2O_4$ *par transport chimique à* 1 273 K. Note (*) de **Marie-Chantal Trinel-Dufour, Gérard Pouillard** et **Pierre Perrot,** présentée par M. Georges Champetier.

A 1 273 K, dans le diagramme Fe-Ni-O, les solutions solides spinelles très riches en $NiFe_2O_4$ coexistent avec NiO ayant dissous du protoxyde de fer. Les pressions d'oxygène relatives aux lignes de conjugaison du domaine biphasé : solution solide NiO, $(Ni_{0,80}Fe_{0,20})$ O-solution solide spinelle $NiFe_2O_4$, $Ni_{0,81}Fe_{2,19}O_4$ ont été évaluées au moyen de réactions de transport d'oxygène.

Inside the system Fe-Ni-O *investigated at* 1,273 K, *spinel solid solutions near* $NiFe_2O_4$ *are in equilibrium with solid solutions of iron protoxide in* NiO. *Oxygen pressures of the tie-lines in the two-phase field: oxide solid solution* NiO $(Ni_{0,80}Fe_{0,20})$ O *and spinel solid solution* $NiFe_2O_4$, $Ni_{0,81}Fe_{2,19}O_4$ *are evaluated by means of oxygen transport in vapour phase.*

L'allure générale du diagramme Fe—Ni—O peut être établie théoriquement si l'on examine l'influence de l'addition de nickel sur les équilibres fer-oxygène. Une étude expérimentale effectuée à 1 273 K [(1), (2)] se traduit par une représentation de ce système ternaire en bon accord avec celle déduite des calculs. Les résultats acquis, représentés sur la figure 1, apportent des précisions complémentaires aux travaux déjà réalisés sur ce système [(3) à (6)] et conduisent à une évaluation plus correcte des grandeurs thermodynamiques. En effet, les relations activité-composition relatives à chacune des trois solutions solides alliage, oxyde et spinelle doivent en toute rigueur, être calculées en tenant compte de la nature de la seconde phase en présence et de la variation de sa composition. Dans ce but, les limites des différents domaines biphasés et triphasés ainsi que la position de nombreuses lignes de conjugaison ont été établies avec précision en utilisant les méthodes classiques : analyse radiocristallographique, équilibres sous atmosphères $CO-CO_2$ et piles à électrolyte solide.

Malheureusement, aucune de ces techniques n'est applicable à l'étude du domaine : solution solide (NiO, Y)—solution solide (Z, $NiFe_2O_4$), Y et Z étant les points représentatifs des solutions solides respectives $(Ni_{0,80}Fe_{0,20})$ O et $Ni_{0,81}Fe_{2,19}O_4$ (*fig.* 1). Les lignes de conjugaison sont caractérisées par des pressions d'oxygène trop élevées pour être atteintes avec une bonne précision sous atmosphères oxydo-réductrices $CO-CO_2$.

Afin de définir plusieurs de ces lignes d'équilibre oxyde-spinelle nous avons eu recours aux réactions de transport d'oxygène précédemment utilisées avec succès lors de l'étude du système Fe-Ca-O (7).

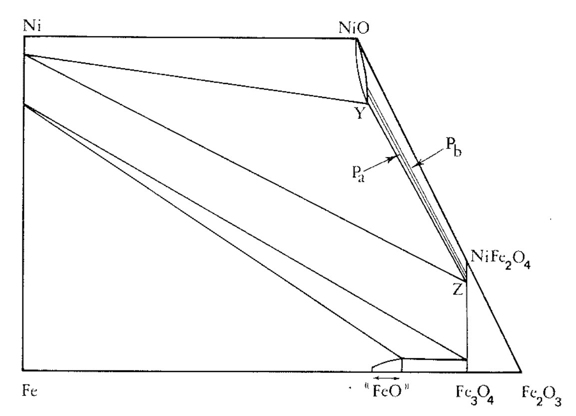
Les trois échantillons dont nous avons étudié la réduction sont :

- le ferrite de nickel $NiFe_2O_4$;
- le mélange $0,6\ NiO-0,2\ Fe_2O_3$ $(Ni/Ni+Fe=0,60)$;
- le mélange $0,8\ NiO-0,1\ Fe_2O_3$ $(Ni/Ni+Fe=0,80)$.

Les trois réducteurs choisis sont le nickel, le cuivre et le mélange $(6\ Ca_2Fe_2O_5+4\ Fe_3O_4)$ dont la pression d'oxygène est intermédiaire entre celles relatives aux équilibres Ni/NiO et Cu/Cu_2O.

Dans la première série d'expériences, le nickel en poudre utilisé comme réducteur est placé dans une nacelle en nickel. L'oxydant, par exemple $NiFe_2O_4$, est isolé dans une enveloppe en or. Les masses initiales de ferrite introduit, des nacelles d'or et de nickel sont connues avec précision. Les pertes de masse attendues sont en effet très faibles, de l'ordre de 10 mg pour une masse de ferrite égale à 1 000 mg. L'oxydant et le réducteur sont ensuite disposés à l'intérieur d'un tube de silice transparente à deux compartiments scellé sous vide puis porté à 1 273 K pendant 4 jours.

Le nickel étant en excès, l'échantillon étudié perd de l'oxygène jusqu'à ce que le produit issu de la réduction soit stable sous la pression d'oxygène relative à l'équilibre Ni/NiO soit $4,42.10^{-11}$ atm ([8]). Les pertes de masse mesurées sur les trois échantillons permettent de calculer les nouvelles valeurs des rapports O/Ni+Fe et de définir une ligne de conjugaison : le spinelle de composition $Ni_{0,84}Fe_{2,16}O_4$ en équilibre avec l'oxyde $(Ni_{0,82}Fe_{0,18})$ O sous une pression d'oxygène $P_a=4,42.10^{-11}$ atm.



Représentation du diagramme Fe-Ni-O à 1 273 K : Y, 0,80 NiO-0,20 FeO; Z, 0,81 $NiFe_2O_4$-0,19 Fe_3O_4. Les deux lignes de conjugaison déterminées dans le domaine NiO-Y-Z-$NiFe_2O_4$ sont caractérisées par $P_a = 4,42.10^{-11}$ atm et $P_b = 6,94.10^{-10}$ atm.

Lorsque l'agent réducteur est le cuivre, la pression d'oxygène qui règne à l'intérieur du tube scellé est celle de l'équilibre Cu/Cu_2O soit $4,66.10^{-7}$ atm à 1 273 K ([8]). Après réaction, la tournure de cuivre placée à l'intérieur du tube n'est pas oxydée et l'échantillon à réduire a conservé sa masse initiale. La ligne de conjugaison solution solide spinelle-solution solide d'oxyde dont la pression d'oxygène est $4,66.10^{-7}$ atm, est donc très voisine de la ligne NiO-$NiFe_2O_4$. Il y a eu obligatoirement transport d'oxygène de l'échantillon vers le cuivre mais ce transfert est limité et l'influence sur la masse n'est pas mesurable.

Enfin le dernier réducteur utilisé est le mélange ($6\ Ca_2Fe_2O_5 + 4\ Fe_3O_4$) qui peut s'oxyder en ferrite monocalcique selon la réaction :

$$6\ Ca_2Fe_2O_5+4\ Fe_3O_4+O_2 \leftrightarrows 12\ CaFe_2O_4,$$

La variation d'enthalpie libre correspondante $\Delta G°= -483\ 670+204,6\ T$ (J) conduit à $P_{O_2}=6,94.10^{-10}$ atm à 1 273 K ([7]).

Le ferrite dicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ étant plus stable que $CaFe_2O_4$, l'oxydation du mélange ($6\ Ca_2Fe_2O_5+4\ Fe_3O_4$) risque d'être très lente. Les tubes scellés doivent donc être portés à 1 273 K pendant 1 mois. Les pertes de masse sont alors quantitatives et permettent de définir avec une bonne précision une deuxième ligne de conjugaison : le spinelle de composition $Ni_{0,87}Fe_{2,13}O_4$ en équilibre avec la solution solide d'oxyde 0,85 NiO-0,15 FeO sous une pression d'oxygène $P_b=6,94.10^{-10}$ atm.

L'utilisation des réactions de transport d'oxygène s'est donc avérée la méthode de choix pour déterminer les deux lignes de conjugaison oxyde-spinelle dont les pressions d'oxygène sont respectivement $4,42.10^{-11}$ et $6,94.10^{-10}$ atm.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

([1]) M. C. TRINEL-DUFOUR et P. PERROT, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 589.
([2]) M. C. TRINEL-DUFOUR, *Thèse*, Lille, 1977.
([3]) A. D. DALVI et W. W. SMELTZER, *J. Electrochem. Soc.*, 117, (11), 1970, p. 1431.
([4]) K. ONO, K. YOKOGAWA, A. YAMAGUCHI et J. MORIYAMA, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 35, (8), 1971, p. 750.
([5]) A. G. ZALAZINSKI, V. F. BALAKIREV et G. I. CHUFAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 47, (2), 1973, p. 457.
([6]) A. D. DALVI et R. SRIDHAR, *Can. Met. Quart.*, 15, (4), 1976, p. 349.
([7]) M. C. DUFOUR et P. PERROT, *Rev. Chim. Minér.*, 6, 1969, p. 427.
([8]) I. BARIN et O. KNACKE, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, 1973.

Laboratoire de Thermodynamique du Solide,
E.N.S.C.L., B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Action du phényllithium sur la méthyl-2 quinoxaline.* Note (*) de **Jean-Michel Vierfond, Yvette Mettey** et **Marcel Miocque,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le phényllithium réagit sur la méthylquinoxaline par phénylation et métallation. La phénylation forme des dérivés substitués en 3 et des dérivés d'addition simple ou double, stables et isolables. La métallation du méthyle est réalisée par le phényllithium et aussi par certains de ses produits d'addition avec la méthylquinoxaline qui libèrent de l'hydrure de lithium.

Phenyllithium is capable both of phenylating and metalating 2-methylquinoxaline. Phenylation leads to 3 substituted derivatives and to mono or diadducts on azomethine linkage(s). The metalation of methyl group allows subsequent condensation with an aromatic nitrile; metalation is exerted not only by phenyllithium but also by certain of its adducts with 2-methylquinoxaline which rearomatize by loss of lithium hydride.

Peu de travaux ont été publiés sur la métallation des méthylquinoxalines. La diméthylquinoxaline (**I** *a*) a été la plus étudiée : Bergstrom et coll. ont décrit sa métallation par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et l'obtention de dérivés mono ou disubstitués de type **I** *b* ou **I** *c* [(1), (2)].

(*a*)

(*b*) R = H; R′ = COC_6H_5 ou alkyle.
(*c*) R = R′ = alkyle.

I

Cette méthode permet d'accéder au dérivé monoacylé **I** *b* (R = COC_6H_5; Rdt = 32 %) mais non au dérivé diacylé qui ne se forme qu'à l'état de traces. Plus récemment, un travail similaire (3) a décrit l'obtention sélective des dérivés mono ou dimétallés de **I** *a* et leur transformation par alkylation ou acylation (mono ou disubstitution); l'agent de métallation était, cette fois, le diisopropylamidure de lithium.

En ce qui concerne la méthylquinoxaline **1**, son cas a été étudié dans un travail d'ensemble sur l'acylation après métallation de systèmes azahétérocycliques méthylés (4). L'action des organolithiens semble n'avoir pas été vraiment abordée, le butyllithium ne métallant que faiblement la diméthylquinoxaline, probablement à cause de l'addition de la base sur l'hétérocycle (3).

On connaît en effet, dans la série des méthylpyrazines, la double tendance des organolithiens : métallation du (ou des) groupement(s) méthyle (2) et substitution d'un reste alkyle ou aryle au niveau du sommet 3. Ainsi, dans la diméthyl-2.5 pyrazine, la substitution nucléophile du sommet 3 est dominante alors que dans la diméthyl-2.3 pyrazine, c'est au contraire une métallation presque exclusive qui s'observe (5). En ce qui concerne la méthylpyrazine, les difficultés de métallation observées par Klein et Spoerri (6) ont été confirmées par Behun et Levine (7) qui, traitant ce composé par le phényllithium puis le benzoate de méthyle, n'obtinrent que 4 % de phénacylpyrazine issue d'une métallation normale; il est d'ailleurs surprenant que, se référant à ce mémoire, Rizzi (5) ait pu écrire : « ... Levine found that methylpyrazine reacted with phenyllithium to produce pyrazylmethyllithium instead of products resulting from ring phenylation... (11) ».

Devant la diversité des possibilités, la rareté des antériorités directes et le caractère hâtif de certaines conclusions, il n'était pas sans intérêt d'étudier le comportement de la méthyl-2

TABLEAU I

N°	Infrarouge (KBr) (cm^{-1})	^1H RMN ($CDCl_3$) (δ/TMS)	Spectre de masse (*m/e*)	Rendements d'isolement ([a]) Réaction 1	Réaction 2
4	–	Singulet à 2,4 (3 H du méthyle en 2). Massif double 6,9 à 7,4 (9 H aromatiques). Absence de signal à 8,5.	–	6 %	15 %
8	3 180, 3 370 (NH_2)	Singulet à 5,4 (1 H oléfinique). Multiplet 7,7 à 8,1 (2 H en 5 et 8). Multiplet 7,1 à 7,7 (6 H position 6 et 7). H aromatiques du substituant Ar). Singulet à 8,5 (1 H en 3).	281	22 %	0
9	3 200, 3 400 (NH_2)	Massif 7,1 à 8,2 (13 H aromatiques). Absence de singulet à 8,5.	357	28 %	0
10	Bande large (épaulement 3 300 à 3 520 (NH)	Singulet à 4,6 (1 H oléfinique). Singulet à 4,9 (1 H en 3). Massif centré sur 6,1 échangeable par D_2O (NH_2). Multiplet 6,4 à 7,6 (8 H aromatiques).	–	7 %	0
11	3 270 (NH) 1 635 (C=N)	Singulet à 2,1 (3 H de méthyle en 2). Singulet à 4,1 échangeable par D_2O (NH). Singulet à 5,1 (1 H en 3). Massif entre 6,4 et 7,1 (9 H aromatiques).	–	0	35 %
12	3 420 (NH)	Singulet à 1,4 (3 H de méthyle en 2). Massif à 4,0 échangeable par D_2O (NH_2). Singulet à 4,55 (1 H en 3). Massif centré sur 6,7 (5 H aromatiques). Multiplet entre 6,9 et 7,5 (9 H aromatiques) ([b]).	300	8 %	12 % ([c])

([a]) par rapport à la méthylquinoxaline de départ.
([b]) ces données concordent avec les valeurs rapportées dans ([8]) pour des structures très voisines.
([c]) ce rendement peut être porté à 35 % en doublant la quantité de phényllithium.

quinoxaline vis-à-vis du phényllithium. Nous y avons été amenés dans le cadre d'un travail sur la synthèse de systèmes plurihétérocycliques susceptibles de se comporter comme des agents intercalants et dont la synthèse fait appel à des intermédiaires de type **8** dans lesquels Ar est un substituant benzénique orthochloré.

Nous étudierons successivement dans cette Note le bilan de deux types de réactions :

Réaction 1 : addition au phényllithium préparé dans l'éther (1,25 équivalent de métal; dosage du phényllithium selon [(9), (10)] : 70 %) de méthylquinoxaline (1 équivalent), puis d'un nitrile aromatique ArCN (on utilisait ici l'*o*-chlorobenzonitrile : 1 équivalent).

TABLEAU II

Réaction 2 : addition au phényllithium préparé dans l'éther (à partir de 1,25 équivalent de métal) de méthylquinoxaline (1 équivalent).

Après hydrolyse des mélanges réactionnels puis extraction, nous avons isolé par chromatographie sur colonne de silice (benzène, puis chloroforme) plusieurs groupes de composés dont les caractères spectrographiques et les rendements d'isolement sont regroupés au tableau I, le tableau II proposant un schéma de filiation.

Nos résultats appellent les commentaires suivants :

1° Dans la réaction 1, 80 % environ du bilan portent sur des produits (**8**, **9**, **10**) issus de la métallation des groupements méthyle. Malheureusement, cette métallation ne concerne la méthylquinoxaline **1** elle-même que pour 37 %, les autres dérivés (**9** et **10**) résultant de processus multiples (addition suivie ou non d'élimination, métallation, condensation). L'addition nucléophile sur les groupements C=N restreint donc l'intérêt pratique du phényllithium comme agent métallant de la méthylquinoxaline.

2° Le bilan de la réaction 1 correspond, si l'on considère que les dérivés **9**, **10** et **12** ont nécessité l'intervention de deux équivalents de phényllithium, à un rendement de 114 %

par rapport à la méthylquinoxaline et de 142 % par rapport au phényllithium réellement formé. On est donc conduit à admettre qu'une partie du lithium intervient successivement dans deux processus réactionnels. L'addition d'un équivalent de phényllithium sur la méthylquinoxaline **1** formerait l'intermédiaire **2** qui, perdant un équivalent d'hydrure de lithium, serait réoxydé en **4**, métallé ensuite en **5**. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris l'expérience 1 en remplaçant le nitrile par la benzophénone : nous avons isolé dans le mélange final 30 % de benzhydrol, témoin de la réduction de la benzophénone par l'hydrure libéré. Il est d'autre part connu que les hydrures alcalins sont des agents de métallation de la méthylquinoxaline ([4]). On remarque qu'en l'absence de nitrile (réaction 2), l'équilibre n'est pas déplacé et le dérivé **2** s'accumule dans le milieu (son produit d'hydrolyse **11** est isolé à raison de 35 %).

3° Nous avons isolé dans la réaction 2 deux dérivés d'addition (**11** et **12**). Rizzi avait invoqué des intermédiaires de ce type dans une séquence d'addition-élimination en série pyrazinique ([5]), mais ils étaient spontanément réoxydables, donc non isolables. Dans le cas présent, les dérivés di- et tétrahydroquinoxaliques sont stables à froid et en l'absence d'agent oxydant : l'action du phényllithium se limite donc pour partie à une addition nucléophile.

(*) Séance du 2 octobre 1978.

([1]) R. A. OGG et F. W. BERGSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1849.
([2]) F. W. BERGSTROM et A. MOFFAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1494.
([3]) E. M. KAISER et J. D. PETTY, *J. Organometal. Chem.*, 108, 1976, p. 139.
([4]) J. F. WOLFE, D. E. PORTLOCK et D. J. FEUERBACH, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 2006.
([5]) G. P. RIZZI, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1333.
([6]) B. KLEIN et P. E. SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2949.
([7]) J. D. BEHUN et R. LEVINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5157.
([8]) R. A. ARCHER et H. S. MOSHER, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1378.
([9]) H. GILMAN, E. A. ZOELLNER et W. M. SELBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1957.
([10]) *Organic Synthesis*, Coll., II, p. 518.
([11]) Levine a trouvé que la méthylpyrazine avait réagi avec le phényllithium pour produire le pyrazylméthyllithium au lieu de produits provenant de la phénylation du cycle.

J. M. V. et Y. M. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie*, 34, *rue du Jardin-des-Plantes*, 86000 *Poitiers*;
M. M. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie*, 3, *rue Jean-Baptiste-Clément*, 92290 *Châtenay-Malabry*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'acides aminés sur des aldéhydes en présence de cyanoborohydrure de sodium.* Note (*) de **Jean Bastide, Camille Coste** et **Jean-Louis Marty**, présentée par M. Alain Horeau.

Nous décrivons la réduction d'aldéhydes par des acides aminés en présence de cyanoborohydrure de sodium en milieu aqueux.

A pH 7 l'amino-réduction de la fonction amine est plus rapide que la réduction de la fonction aldéhyde. La réaction d'amino-réduction de diamino acides se fait facilement sur le groupe NH_2 terminal, la réduction sur le groupe α aminé se fait également mais elle est plus lente.

Reductive amination of aldehydes by amino acids and sodium cyanoborohydride in aqueous medium is described.

At pH 7 *the reductive amination is faster than the reduction of aldehyde. The reaction of diamino acids by terminal group* NH_2 *is easy, the reaction on α amino group also occurred, but it was slower.*

INTRODUCTION. — Dans le but d'étudier la fixation des enzymes sur les acides humiques, nous nous proposons de réaliser cette fixation sur un système modèle : une silice fonctionnalisée par des groupes carbonylés.

Si la réaction d'une fonction amine sur un groupe carbonyle est facile, en milieu organique, par réaction d'amino-réduction [(1), (2), (3)], par contre elle est mal connue dans les milieux aqueux (indispensable pour éviter la dénaturation des enzymes). En effet les agents réducteurs ont en général une faible stabilité en milieu aqueux, cependant le cyanoborohydrure de sodium, stable sur une grande zone de pH, peut permettre des réactions dans un tel milieu.

Avant d'entreprendre la fixation de l'enzyme sur la silice fonctionnalisée, il nous a paru nécessaire de mettre au point les conditions expérimentales optimales sur un modèle simple : acide aminé-aldéhyde.

Nous avons choisi les réactions d'un aldéhyde aromatique (le benzaldéhyde) et d'un aldéhyde aliphatique (le butyraldéhyde) avec différents acides aminés : α-alanine, β-alanine, acide aspartique, acide glutamique, arginine, lysine, glutamine et asparagine.

Cette étude va nous permettre de réaliser la détermination des acides aminés les plus réactifs; en effet pour Borch et coll. (1) la fonction α aminée d'un amino-acide doit être très peu réactive dans l'amination réductrice; cependant Feeney et coll. [(4), (5)] ont montré que les aldéhydes ou cétones réagissaient aussi bien avec les fonctions ε aminées de la lysine qu'avec les fonctions α aminées des acides aminés terminaux des protéines en présence de borohydrure de sodium.

RÉACTION D'AMINO-RÉDUCTION D'UN AMINO-ACIDE SUR LE BENZALDÉHYDE. — Afin de vérifier si la réaction conduisait au produit attendu, nous avons séparé et analysé le produit de condensation de la phénylalanine et du benzaldéhyde

$$C_6H_5CHO + C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

$$\xrightarrow[H_2O]{NaBH_3CN} C_6H_5-CH_2-NH-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5.$$

Le produit de condensation a été isolé et identifié par analyse centésimale et par RMN (solvant $D_2O/NaOD$). $\delta\, C_6H_5 = 7,34$ et $7,38$.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'AMINO-RÉDUCTION. — Deux réactions parallèles peuvent avoir lieu : l'amino-réduction et la réduction directe de la fonction aldéhyde

$$R-NH_2+R^1CHO+H^++NaBH_3CN \rightarrow \begin{cases} R^1-CH_2OH \\ R^1-CH_2-NH-R \end{cases}$$

Il n'est pas dans nos intentions d'entreprendre une étude mécanistique de la réaction, mais il nous a paru indispensable de déterminer les conditions expérimentales qui limitent au maximum la réaction de réduction par rapport à la réaction d'amino-réduction.

(*a*) *Méthode.* — La réaction du benzaldéhyde avec les acides aminés est suivie par spectroscopie ultraviolette. Les deux réactions entrainent la disparition de la bande d'absorption à $\lambda=248,6$ nm.

La réaction du butyraldéhyde est suivie par chromatographie en phase vapeur en étudiant la disparition de l'aldéhyde.

(*b*) *Résultats.* — Des essais préliminaires ont montré que la vitesse de la réaction était sensible à la concentration en cyanoborohydrure de sodium; pour avoir une réaction rapide, nous avons choisi de travailler avec un gros excès de ce réactif. La vitesse de l'amino-réduction dépend du pH, mais il n'y a pas de proportionnalité entre la concentration en ions H^+ et la vitesse de la réaction.

La cinétique de la réaction d'amination réductrice se résout comme une cinétique du pseudo premier ordre dont la constante de vitesse en fonction des concentrations courantes est obtenue par la relation

$$k=\log\frac{A/(A-x)}{2,3\ t},$$

avec A, concentration initiale d'aldéhyde; x, concentration d'aldéhyde au temps t.

Les deux réactions de réduction et d'amination réductrice ayant lieu en parallèle, la constante globale k peut se décomposer en deux constantes de vitesse k_1 et k'_1. Si on considère que la présence de l'acide aminé ne modifie pas la vitesse de la réaction de réduction, on peut écrire :

$$k=k_1+k'_1,$$

k, constante de vitesse globale de disparition de l'aldéhyde qui représente à la fois la vitesse de réduction et la vitesse d'amination réductrice;

k_1, constante de vitesse de la réaction de réduction de l'aldéhyde, calculée à partir des résultats expérimentaux obtenus sur une réaction témoin;

k'_1, constante de vitesse de la réaction d'amination réductrice calculée par différence entre les valeurs de k et k_1.

TABLEAU I

Constantes de vitesse obtenues lors de l'addition du benzaldéhyde sur la lysine. Concentrations initiales : $NaBH_3CN$, 50.10^{-2} M; benzaldéhyde, 10^{-2} M; lysine, 25.10^{-2} M. Le pH est maintenu constant en effectuant la réaction dans un milieu tampon.

pH	4	5,5	6,5	7	7,5
$k \times 10^{-2}\ s^{-1}$	2,6	2,6	3,0	2,9	2,3
$k_1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$	1,0	0,5	0,45	0,22	0,20
$k'_1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$	1,6	2,1	2,55	2,68	2,1

Les valeurs des différentes constantes de vitesse ainsi obtenues, pour les réactions de réduction et d'amino-réduction, dans l'addition du benzaldéhyde sur la lysine, en fonction du pH, sont portées dans le tableau I.

En choisissant les conditions optimales de manière que le pourcentage de réduction soit minimal par rapport à l'amination réductrice, nous avons comparé la vitesse de réaction des différents α-amino-acides précédemment cités.

Dans les tableaux II et III sont portées les constantes de vitesse de la réaction d'amino-réduction du benzaldéhyde et du butyraldéhyde avec les différents amino-acides en présence de cyanoborohydrure de sodium à pH 6,8 et à une température de 25°C.

TABLEAU II

Vitesse de la réaction d'amino-réduction des acides aminés avec le benzaldéhyde. Conditions opératoires. Concentrations initiales : benzaldéhyde, 10^{-2} M; $NaBH_3CN$, 10^{-1} M; la constante de la réaction de réduction $k_1 = 0,3.10^{-2}\ s^{-1}$.

Concentration de l'amino-acide	2,5.10^{-2} M $k'_1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$	5.10^{-2} M $k'_1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$
α-alanine	–	1,07
β-alanine	–	0,94
Acide aspartique	0,58	0,99
Acide glutamique	0,61	1,12
Arginine	–	3,07
Lysine	1,85	2,65
Glutamine	2,05	–
Asparagine	1,95	–

TABLEAU III

Vitesse d'amino-réduction du butyraldéhyde par les acides aminés. Conditions opératoires. Concentrations initiales : butyraldéhyde, 0,5.10^{-2} M; $NaBH_3CN$, 5.10^{-2} M; acides aminés, 2,5.10^{-2} M. La réaction de réduction a une constante $k_1 = 1,2.10^{-2}\ s^{-1}$.

	α-alanine	Acide aspartique	Asparagine	Lysine
$k'_1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$	1,0	1,4	6,2	5,2

DISCUSSION. — La réaction de fixation d'acides aminés sur un groupe aldéhyde, en milieu aqueux, en présence de cyanoborohydrure de sodium est possible.

La réaction de réduction de la fonction carbonylée est compétitive, mais en se plaçant à un pH convenable, elle peut être inférieure à 10 % de la réaction d'amino-réduction.

En particulier, dans le cas des réactions avec le benzaldéhyde, la réduction est beaucoup plus sensible à la variation de pH que l'amino-réduction.

Avec le butyraldéhyde, la réduction peut être gênante car, avec certains acides aminés, elle peut être aussi rapide que l'amino-réduction.

La comparaison de la réactivité des différents acides aminés montre que tous ceux qui portent une seule fonction amine (α-alanine, β-alanine, acide aspartique, acide glutamique) ont des vitesses de réactions voisines.

La position de la fonction amine en α ou β n'affecte pas la réactivité.

Par contre la présence d'une deuxième fonction amine augmente fortement la vitesse de la réaction d'amino-réduction (arginine, lysine). Il est donc probable que la deuxième fonction amine soit le siège de la réaction ; ceci est particulièrement important dans le cas des protéines, puisque ces fonctions aminées (avec la fonction amine de l'amino-acide N terminal) seront les seules disponibles.

Un deuxième type d'acides aminés présente une vitesse d'amino-réduction élevée, ce sont l'asparagine et la glutamine ; cette augmentation de la réactivité ne provient pas de la réactivité du groupe NH_2 de la fonction amide, car des essais effectués avec l'acétamide montrent que, dans les conditions de la réaction, il n'y a pas d'amino-réduction avec ce groupement.

C'est donc un autre facteur qui accélère la vitesse d'amino-réduction de ces composés, ce facteur pourrait être lié à une interaction entre la fonction acide restante et le groupe NH_2 de la fonction amide, interaction rendant la fonction amine en α de la fonction carboxylique plus réactive.

Nous pouvons enfin noter que le butyraldéhyde a une plus grande vitesse de réaction que le benzaldéhyde.

Conclusion. — La fixation d'acides aminés sur une fonction aldéhyde en présence de cyanoborohydrure de sodium se fait dans des conditions douces.

Il est donc possible d'envisager la fixation d'enzyme sur une fonction carbonylée sans dénaturer l'enzyme.

Les premiers essais effectués avec la phosphatase alcaline sur une silice fonctionnalisée avec des groupes aldéhyde en présence de $NaBH_3CN$ montrent que le taux de fixation est élevé et que la liaison est de type covalent.

(*) Séance du 25 septembre 1978.

(1) R. F. Borch, M. D. Bernstein et H. D. Durst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2897.
(2) A. D. Marmon et C. R. Hutchinson, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1293.
(3) M. H. Boutique et R. Jacquesy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 750.
(4) Means, Feeney, *Biochemistry*, 7 (6), 1968, p. 2192.
(5) R. E. Feeney, G. Blankenhorn et H. B. F. Dixon, *Adv. Protein Chimi.*, 29, 1975, p. 135.

Groupe d'Étude et de Recherche appliquée pluridisciplinaire, G.E.R.A.P., Chemin de Passio Vella, 66025 Perpignan.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'auto-assemblage du 5'-GMP : présence d'un équilibre entre plusieurs formes* ([1]). Note (*) de **Marie Borzo** et **Pierre Laszlo,** présenté par M. Alain Horeau.

Les agrégats formés en solution aqueuse par le 5'-GMP^{--}, 2 Na^+ ont des spectres de résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{31}P) qui impliquent : 1° la présence d'agrégats **A** qui pourraient être des dimères de tétramères de symétrie effective C_{2h} ; 2° la coexistence de **A** avec une autre forme agrégée **B,** très rigide également, ainsi qu'avec des empilements de monomères (ou de tétramères) en échange rapide avec les monomères (ou tétramères). La fraction molaire de **A** dans le mélange est la même que celle obtenue précédemment pour les agrégats à partir de la résonance magnétique nucléaire du sodium-23.

Aggregates formed in aqueous solution by 5'-GMP^{--}, 2 Na^+ have nuclear magnetic resonance spectra (^1H and ^{31}P) consistent with: 1° presence of aggregates **A** *which are presumably dimers of tetramers with an effective C_{2h} symmetry; 2° coexistence of* **A** *with another type of aggregate* **B,** *also very rigid, together with stacked monomers (or tetramers) in rapid exchange with monomers (or tetramers). The mole fraction of* **A** *in the mixture is the same as that earlier determined for the aggregates from ^{23}Na nuclear magnetic resonance.*

L'acide guanylique (5'-guanosine monophosphate), placé en solution aqueuse à pH 7,5-8, demeure capable d'une auto-association. Celle-ci s'effectue par la réunion de quatre guanines en des tétramères centrosymmétriques maintenus par des liaisons hydrogène. Ces tétramères possèdent une cavité centrale, dont nous avons montré qu'elle inclut les cations sodium ([2]) et s'associe plus fortement encore aux cations potassium ([3]). Les tétramères, dont

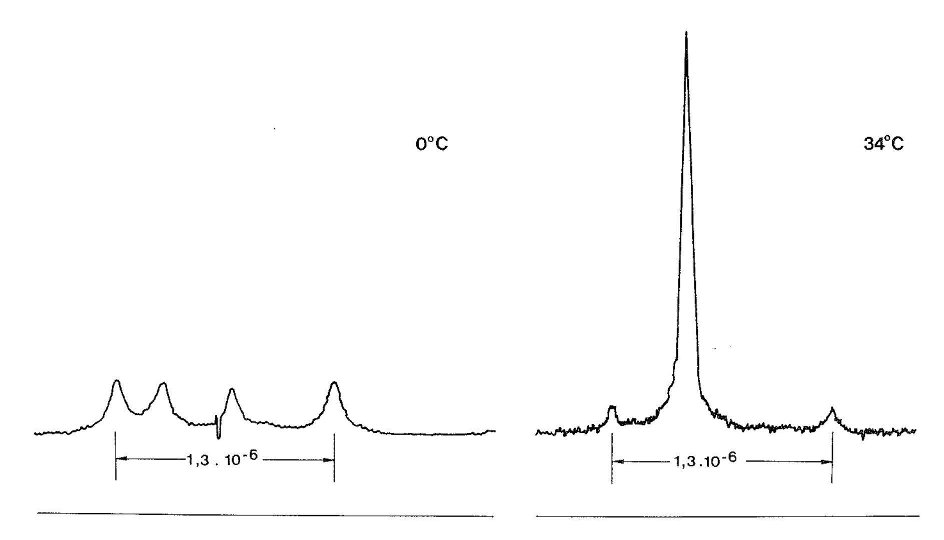
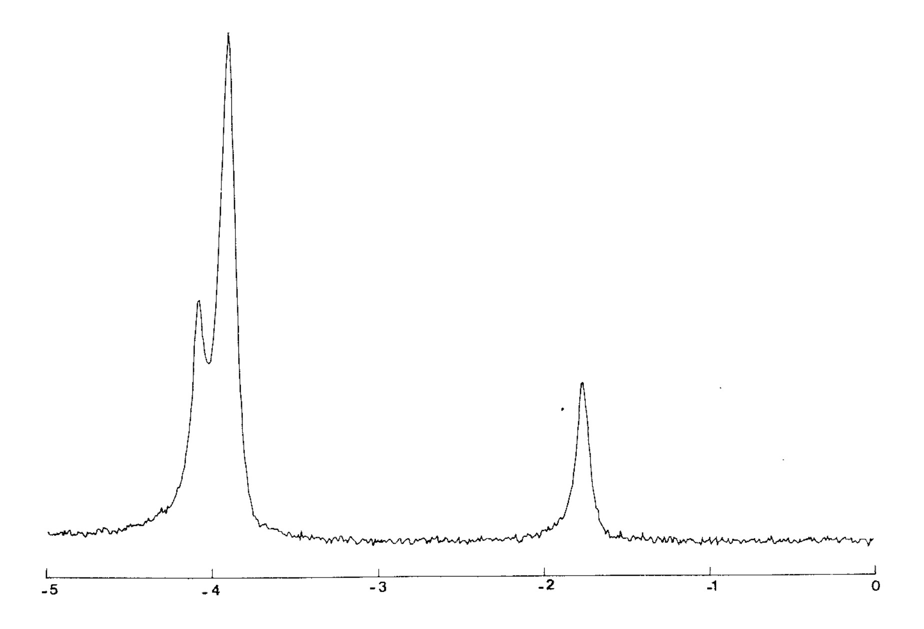


Fig. 1. — Comparaison des spectres ^1H à 250 MHz pour le proton H-8 du 5'-GMP^{--}, 2 Na^+ dans D_2O (0,7 M) à 0 et à 34°C.

le cœur est ainsi garni d'un cation alcalin, continuent à s'agréger, et forment des structures caractérisées par des temps de corrélation réorientationnels, de 5-10 ns pour les agrégats apparaissant en présence de potassium ([4]).

Nous présentons dans cette Note des spectres (^1H : *fig.* 1 et ^{31}P : *fig.* 2) relatifs aux espèces obtenues en présence de cations sodium seulement. D'aspect remarquablement simple, ils permettent d'éliminer certaines structures et d'en préciser d'autres.



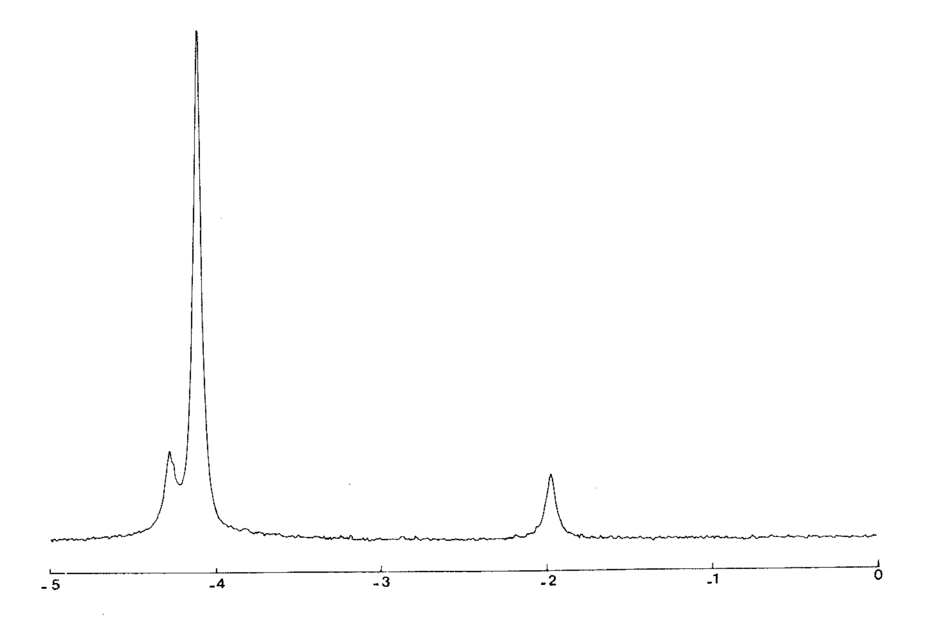


Fig. 2. – Comparaison des spectres ^{31}P à 111,7 MHz
pour le 5'-GMP^{--}, 2 Na^{+} dans D_2O (0,8 M) à 8 (en haut) et à 15°C (en bas).

Ces spectres ont en commun la présence de raies externes d'égales intensités, et dont la différence de déplacement chimique est invariante avec la température : $1,3 . 10^{-6}$ (^1H : *fig.* 1) et $2,3 . 10^{-6}$ (^{31}P : *fig.* 2). Quand la température augmente, le poids relatif de l'entité **A** représentée par ces raies externes diminue. Qui plus est, sa fraction molaire est exactement celle prévue sur la base des paramètres thermodynamiques $\Delta H = -17 \pm 2$ kcal.mol^{-1} et $\Delta S = -55 \pm 6$ cal.mol^{-1} K^{-1} obtenus auparavant à partir

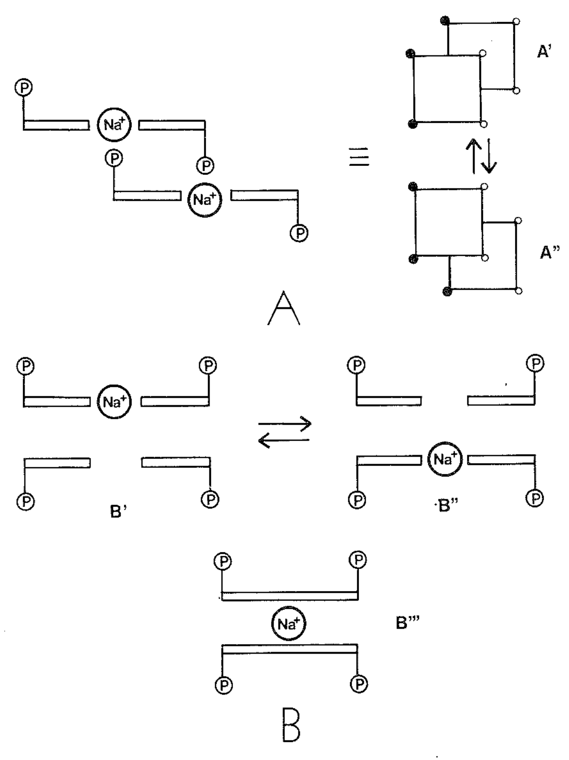


Fig. 3. — Disposition schématique des dimères de tétramères : la forme **A**, de symétrie apparente C_{2h} avec un plan σ passant par les deux atomes de sodium mais ne contenant aucun des groupements phosphate. P, peut résulter de l'interconversion rapide A'⇄A''. La forme **B** est soit la forme statique B''', soit l'équilibre dynamique B'⇄B''.

des spectres du sodium-23 ([2]). Cette forme **A** est donc un agrégat, dans lequel Na^+ occupe la cavité centrale au sein des tétramères, et dont le temps de corrélation réorientationnel est grand, de l'ordre de la nanoseconde. En outre, la forme **A** possède apparemment un élément de symétrie d'ordre 2, incompatible avec des tétramères isolés, car ils sont centrosymmétriques, comme avec un empilement cylindrique de tétramères, ou avec une hélice continue telle que le 5'-GMP en forme aux pH acides ([5]). Les différences de déplacement chimique sus-mentionnées sont imputables aux courants de cycles associés aux guanines. Comme il s'agit de déplacements champ fort, cela implique un empilement. Des dimères de tétramères, pour lesquels on évalue des temps de corrélation réorientationnels conformes aux valeurs expérimentales, rendent compte de manière satisfaisante des observations relatives aux agrégats formés en présence d'ions potassium ([4]). Par analogie, **A** aurait comme géométrie celle schématisée (*fig.* 3).

Il est évident, d'après le spectre ^{1}H à 0°C (*fig.* 1), que d'autres espèces que des monomères de 5'-GMP coexistent avec **A**, au moins à cette température, puisque deux autres résonances accompagnent celles attribuées à **A**. L'une d'elles (15 % de l'intensité totale à 0°C) subit un glissement vers les champs faibles quand on augmente la température, augmente d'intensité et devient la résonance unique observée au-dessus de 20°C ([6]) (*fig.* 1) : nous attribuons ce signal à des monomères (ou des tétramères) de 5'-GMP, en équilibre rapide avec des *n*-mères autres que **A** — probablement des empilements du même type que ceux formés par les autres nucléotides ([7]). Quant au dernier signal (31 % de l'intensité totale à 0°C) (*fig.* 1), il correspondrait comme **A** à des agrégats rigides, que nous désignons par **B** (*fig.* 3).

Dans les spectres du ^{31}P, la coïncidence du signal unique pour les monomères (ou tétramères) en équilibration rapide avec les *n*-mères usuels par empilement, et du signal pour les espèces **B**, serait une coïncidence accidentelle.

Les géométries proposées ici pour les deux formes **A** et **B** ont une ressemblance certaine avec celles postulées pour les dimères de tétramères incluant le cation potassium ([4]), et elles sont compatibles avec les multiplicités des spectres; elles n'en restent pas moins conjecturales. Rappelons pour terminer que des barrières élevées ($\Delta G^* > 15$ kcal.mol^{-1}) s'opposent à l'interconversion monomère (tétramères) $\rightleftarrows$**A**$\rightleftarrows$**B** ([6]).

(*) Séance du 9 octobre 1978.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Commission Administrative du Patrimoine de l'Université de Liège. Les spectres ont été enregistrés grâce à l'obligeance des docteurs J. Y. Lallemand, de l'École normale supérieure, et M. Guéron, de l'École polytechnique.

([2]) P. LASZLO et A. PARIS, *Comptes rendus*, 286, série D, 1978, p. 717.

([3]) C. DETELLIER, A. PARIS et P. LASZLO, *Comptes rendus*, 286, série D, 1978, p. 781.

([4]) A. DELVILLE, C. DETELLIER et P. LASZLO, *J. Magnetic Resonance* (sous presse).

([5]) V. SASISEKHARAN, S. Z. ZIMMERMAN et D. R. DAVIES, *J. Mol. Biol.*, 92, 1975, p. 171.

([6]) T. J. PINNAVAIA, H. T. MILES et E. D. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 7198.

([7]) P. O. P. TS'O, *Basic Principles in Nucleid Acid Chemistry*, Academic Press, New York, 1, chap. 6, 1974; M. P. SCHWEIZER, A. D. BROOM, P. O. P. TS'O et D. P. HOLLIS, *J. Amer Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1042; A. PARIS, *Thèse de Doctorat*, Université de Liège, 1978, chap. IV.

Institut de Chimie organique et de Biochimie, B 6,
Université de Liège, Sart-Tilman par 4000 *Liège, Belgique.*

CATALYSE. — *Interaction du benzène et de l'hydrogène avec des catalyseurs au platine déposé sur zéolithe* NaY *ou silice, étudiée par molécules marquées au* ^{14}C. Note (*) de **Cvetana Besoukhanova** [1], **Jean-Pierre Candy** et **Michel Forissier**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'emploi de benzène marqué au ^{14}C a permis de montrer que le support zéolithique NaY participe à l'adsorption du benzène. Ce benzène adsorbé, non désorbable sous courant d'hélium, est rapidement échangé par du benzène non marqué provenant de la phase gazeuse. Cet échange est suffisamment rapide pour que tout le platine dispersé dans le grain de zéolithe soit impliqué dans la réaction catalytique d'hydrogénation.

By means of ^{14}C *labelled benzene we have shown that its adsorption takes place not only on the metal but also on its zeolitic support. This adsorbed benzene does not desorb under helium flow, but it is readily exchanged by sweeping with a gaseous phase containing non-labelled benzene. This exchange between molecules is sufficiently fast to implicate participation of all the platinum particles dispersed in zeolite grain, in the catalytic reaction.*

Les supports zéolithiques sont l'objet d'études nombreuses à cause de leurs diverses particularités [[2], [3], [4]].

Cependant peu de travaux expérimentaux tendent à lever la controverse sur l'effet de la diffusion des partenaires de la réaction dans la zéolithe, qui limiterait l'activité à la surface externe des grains.

Bien que l'activité par atome de platine dans l'hydrogénation du benzène [5] soit identique à celle du platine supporté sur silice ou alumine [6], le coefficient de diffusion du benzène dans la zéolithe Y est faible : $10^{-11}.cm^2.s^{-1}$ [7], et sa chaleur d'adsorption : 14 à 17 $kcal.mole^{-1}$ [8] est élevée par rapport à sa chaleur de condensation : 8 $kcal.mole^{-1}$.

Il se pourrait donc que seules les particules de platine voisines de la surface externe des grains de catalyseur interviennent dans la réaction avec, dans ce cas, une activité par atome nécessairement plus élevée.

Pour essayer de vérifier cette hypothèse, il faut se placer dans les conditions expérimentales de la réaction (courant gazeux d'hydrogène et de benzène passant sur le catalyseur) tout en suivant le comportement des molécules préalablement chimisorbées à l'intérieur des grains. Ce problème peut être résolu par l'utilisation de molécules traceuses.

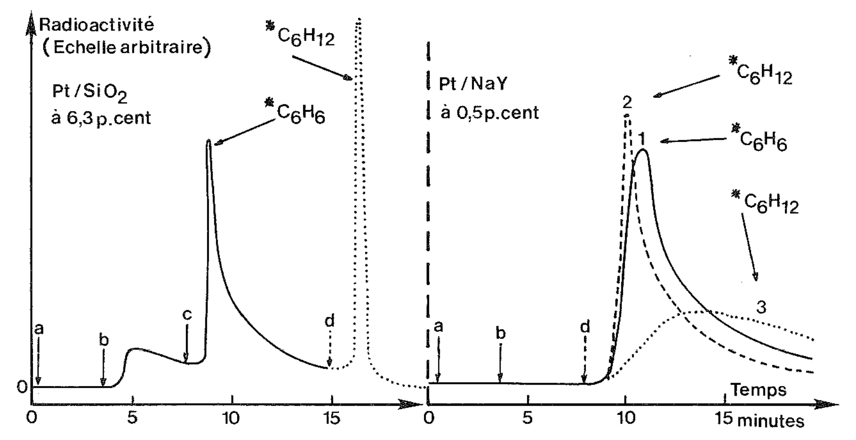
La molécule de benzène comportant 6 carbones symétriques, l'utilisation du ^{14}C est commode. Cependant, son émission radioactive β de 0,156 MeV est arrêtée par 100 μm d'aluminium. Il est donc nécessaire de placer le détecteur en contact direct avec les molécules marquées. Le CaF_2 dopé à l'europium permet, par sa grande inertie chimique, de répondre à cette exigence. Soumis à un rayonnement β, il émet une impulsion lumineuse qu'un photomultiplicateur (P.M.), placé à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle détecte et amplifie sous forme d'impulsion électrique. On utilise une série de tubes transparents, remplis de poudre de CaF_2 (Eu), placés entre deux photomultiplicateurs. Cette disposition permet d'éliminer les bruits électriques propres à chacun des P.M. en ne tenant compte que des impulsions en coïncidence de temps. Les impulsions sélectionnées obtenues sont comptées et un intégrateur donne alors directement, à chaque instant, le nombre d'impulsions reçues par seconde. Celui-ci est proportionnel au nombre d'atome de ^{14}C et donc de molécules marquées présentes dans la cellule de détection et ne dépend pas de la présence de molécules non marquées.

On utilise un réacteur dynamique classique. Le catalyseur (100 à 200 mg) est maintenu par deux tampons de laine de verre, dans un tube d'acier inoxydable (∅ 3 mm) maintenu à la température désirée. Il est balayé à débit constant par le gaz vecteur (He ou H_2).

L'introduction des réactifs, en amont du réacteur, est effectuée pour le benzène non marqué, à l'aide d'un saturateur (pression partielle 80 Torr) et pour le benzène marqué (environ 20 mCi.mole^{-1}), par une boucle d'injection calibrée : 3,5 µmoles de $^{*}C_6H_6$.

A la sortie du réacteur les produits passent dans le détecteur de radioactivité préalablement décrit.

L'analyse des produits est ensuite effectuée en injectant dans une colonne chromatographique (« Carbowax » sur « Chromosorb ») les vapeurs organiques, condensées à la température de l'azote liquide dans une boucle d'échantillonnage. A la sortie de la colonne,



Radioactivité en fonction du temps. En a, b, c : injection de 3,5 µmoles de benzène marqué dans un gaz vecteur d'hélium. En d, changement du gaz vecteur d'hélium pour He + C_6H_6 (courbe 1 ———), H_2 + C_6H_6 (courbe 2 - - - - -), H_2 seul (courbe 3 ......). Les produits analysés sont indiqués pour chaque courbe.

la quantité produite est mesurée par catharométrie et aussi par détection de radioactivité.

Les catalyseurs étudiés sont, d'une part du platine introduit par échange ionique dans une zéolithe Na-Y suivant une méthode déjà décrite ([9]) et qui contient 0,5 p. cent de platine; d'autre part, un platine déposé sur silice à 6,3 p. cent de platine sous forme de billes régulières de 25 Å de diamètre fourni par « Johnson Mattey » et désigné sous le nom de « Catalyseur européen » ([10]).

Les catalyseurs sont, préalablement à toute expérience, traités une nuit à 300°C sous H_2 et 1 h sous hélium. Ils sont refroidis à la température de l'expérience, 140°C, sous hélium.

Les opérations suivantes, dont les résultats sont représentés sur la figure, ont été effectuées avec des masses totales de catalyseurs voisines de 100 mg. Des injections successives, *a*, *b*, *c* (*fig.*) de benzène marqué dans un courant d'hélium sont envoyées sur le catalyseur. En *d*, on remplace le vecteur hélium par des mélanges hélium-benzène (courbe 1) hydrogène-benzène (courbe 2) ou hydrogène seul (courbe 3).

Avec 80 mg de catalyseur Pt/SiO_2 (24 µmoles de platine), la première et une partie de la seconde injection de benzène marqué, soit environ 6 µmoles, sont adsorbées irréversiblement.

Dès l'introduction de H_2, le benzène marqué adsorbé est rapidement déplacé sous forme de cyclohexane (+ un peu de benzène).

Avec 100 mg de Pt/ZeY (2,7 μmoles de platine), nous avons pu adsorber 7 boucles de benzène marqué soit 24,5 μmoles sans qu'apparaisse de la radioactivité à la sortie du réacteur. La plus grande partie du benzène reste donc adsorbée sur la zéolithe. Avec deux boucles de benzène marqué, soit 7 μmoles, l'introduction d'hydrogène seul comme vecteur, à 140°C, bien qu'il entraîne la formation du C_6H_{12}, ne permet sa désorption que très lentement (courbe 3). Par contre, en présence de 80 Torr de benzène dans l'hydrogène, le cyclohexane formé est très rapidement et en totalité déplacé (courbe 2). Il faut remarquer que le déplacement du benzène marqué adsorbé, bien que nul sous courant d'hélium, est lui aussi très facile et complet sous courant d'hélium + benzène (80 Torr).

En conclusion, lorsque le platine est déposé sur la silice, la quantité totale du benzène adsorbé irréversiblement ne dépasse pas 1 molécule pour environ 4 atomes de platine. Le support ne semble donc pas intervenir et l'action de l'hydrogène le transforme en cyclohexane qui est rapidement désorbé. Lorsque le platine est supporté par la zéolithe Y, une quantité bien supérieure au nombre d'atomes de platine peut être adsorbée irréversiblement sous courant d'hélium. Dans ce cas, le support participe donc à l'adsorption.

Le benzène chimisorbé marqué est rapidement échangé par du benzène non marqué provenant de la phase gazeuse. Il est transformé complètement en cyclohexane par l'action de l'hydrogène, mais l'apparition des produits marqués est beaucoup plus rapide si le gaz vecteur contient du benzène. Aucune trace de benzène marqué n'a été décelée dans les produits ce qui semble indiquer que l'hydrogénation du benzène adsorbé est plus rapide que son déplacement. Nous n'avons pas mis en évidence une apparition rapide de cyclohexane marqué correspondant aux atomes de platine proches de la surface des grains de zéolithe, suivie d'une apparition plus lente due à la diffusion intergranulaire. Au contraire, il semble que dans nos conditions opératoires l'ensemble du grain de zéolithe travaille de façon comparable.

M[lle] D. Barthomeuf, du Laboratoire de Catalyse organique, a contribué à la réalisation de ce travail; les auteurs ont eu avec MM. B. Imelik, P. Gallezot et J. Bandiera des discussions.

(*) Séance du 6 novembre 1978.

(1) Adresse permanente : Université de Sofia, Faculté de Chimie, Bulgarie. Temporairement : Laboratoire de Catalyse Organique, L.A. 231, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne.

(2) J. A. Rabo, V. Schomaker et P. E. Pickert, *Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis*, North Holland, Amsterdam, 2, 1965, p. 1264.

(3) R. A. Dalla Betta et M. Boudart, *Proc. 5th Internat. Congr. Catalysis*, Miami Beach, 2, 1972, p. 1329.

(4) C. Naccache, N. Kaufherr, M. Dufaux, J. Bandiera et B. Imelik, *A.C.S. Symposium Series*, n° 40 (*Molecular Sieves*, II, 1977, n° 44, p. 537).

(5) P. Gallezot, J. Datka, J. Massardier, M. Primet et B. Imelik, *Sixth Internat. Congr. Catalysis*, London, 1976, 1, paper A.11.

(6) T. A. Dorling et R. L. Moss, *J. Catalysis*, 6, 1966, p. 111.

(7) C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1970, p. 54.

(8) B. H. Ha, D. Barthomeuf et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 3, 1973, p. 463.

(9) P. Gallezot, A. Alarcon-Diaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez et B. Imelik, *J. Catalysis*, 39, 1975, p. 334-349.

(10) Catalyseur européen, Study group on Surface Chemistry and Colloids, Conseil de l'Europe.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Application des mesures diélectriques à l'étude de milieux poreux contenant des solutions salines.* Note (*) de **Jean Mamy** et **Claude Picot,** présentée par M. Paul Laffitte.

Des mesures de propriétés diélectriques effectuées sur une série d'échantillons poreux pulvérulents contenant différentes solutions salines ont permis, d'une part, de décrire l'évolution de ces solutions au cours de cycles de refroidissement et de réchauffement et, d'autre part, de montrer l'influence de la dimension des pores sur cette évolution.

Dielectric property measurements have been carried out on a series of powdered porous samples containing various salt solutions. Each of these samples is made of Si C *particles (the average diameter of which lies between* 9 *and* 100 µ) *and saturated with* Na, K *and* Ca *chloride solutions. The measurements allow the authors to describe the evolution of the solutions under the effect of freezing and heating treatments and to show the effect of pore size on this evolution, particularly concerning the formation of the eutectics and the supercooling of the solutions.*

Les propriétés diélectriques, en particulier la conductivité, d'une phase liquide déterminée contenue dans un milieu poreux sont dépendantes des caractéristiques physiques de ce milieu, telles que la porosité, la tortuosité, la nature et l'étendue des surfaces de la phase solide. Les paramètres diélectriques sont également très sensibles aux variations éventuelles de composition, de répartition ou d'état physique de la phase contenue dans le milieux poreux.

Ce travail a pour but de préciser l'effet de la macroporosité d'une phase solide sur les propriétés physicochimiques de l'eau et des solutions salines imprégnantes.

Les expériences ont été entreprises avec des milieux poreux simples, sans microporosité, où la variation de la taille des pores est due à la seule variation de la taille des grains. Ces milieux sont formés par des grains calibrés de carbure de silicium dans une gamme de diamètres moyens allant de 9 à 100 µ. Ce produit a été choisi en raison de sa grande stabilité et de son absence de microporosité.

Les échantillons étudiés sont préparés en fonction de trois paramètres : le diamètre des grains constituant le milieux poreux, la nature du sel contenu dans la solution et la concentration de cette solution. Les mesures ont été faites sur des échantillons saturés par des solutions de chlorures de Na, de K et de Ca.

La mesure des termes capacité et conductivité est effectuée à l'aide d'un pont automatique fonctionnant à 1 000 Hz. Un programme de refroidissement et de réchauffement de l'échantillon permet de parcourir une gamme de températures allant de + 20 à − 150°C.

1. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DU MILIEU EN FONCTION DE LA NATURE DU SEL CONTENU DANS LA SOLUTION. — Trois solutions de concentrations N/10 et de l'eau pure ont été utilisées pour saturer un milieu formé de grains tamisés à 37 µ.

Les courbes de la figure 1 montrent l'évolution de la conductivité spécifique des échantillons en fonction de l'inverse de la température absolue pour l'eau et trois solutions de chlorure de Na, de K et de Ca, au cours d'un cycle complet de refroidissement suivi d'un réchauffement. L'aspect général de ces courbes est similaire pour les différentes solutions. On constate que les courbes correspondant au refroidissement et au réchauffement sont très différentes sur une portion du cycle, variable avec la nature du sel.

Si l'on prend en compte les données concernant la formation des eutectiques dans ces solutions salines, l'interprétation de ces courbes peut être la suivante :

La température du point de raccordement des courbes correspondant au refroidissement et au réchauffement est identique à la température de fusion théorique de l'eutectique de

chacune des solutions étudiées, ceci constitue un des aspects les plus significatifs de ces mesures. Le refroidissement des solutions N/10 des sels étudiés conduit normalement à la formation au-dessous de 0°C de cristaux de glace au sein de la solution saline, jusqu'à la température de formation de l'eutectique où la totalité de la solution évolue en principe vers l'état solide. Les courbes de conductivité traduisent cette évolution avec des modalités particulières dues au milieu poreux :

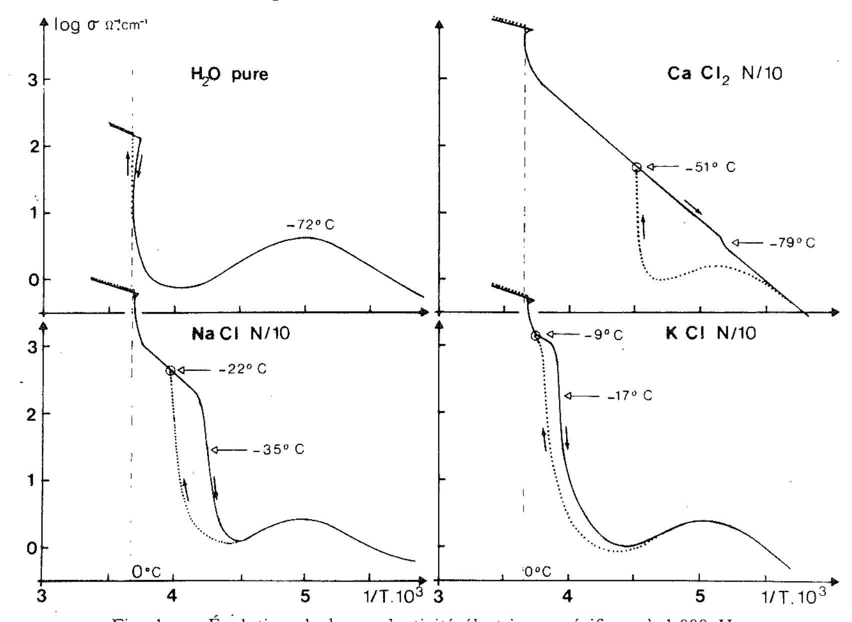


Fig. 1. — Évolution de la conductivité électrique spécifique à 1 000 Hz, d'échantillons formés de grains de 37 μ de diamètres moyens saturés par différentes solutions salines.

A partir de 0°C, après une première surfusion de la solution de l'ordre de — 3°C, les cristaux de glace se forment provoquant une chute importante des paramètres diélectriques (inférieure cependant à celle observée dans le cas de l'eau pure). On observe ensuite une décroissance régulière de la conductivité selon une loi exponentielle qui se traduit par une portion linéaire des courbes dans la représentation choisie. La variation de la conductivité dans ce domaine est donc vraisemblablement due au seul effet de la température, le milieu serait ainsi dans un état métastable jusqu'à la formation de l'eutectique qui correspond à la deuxième chute importante de conductivité. Une surfusion importante de la solution est donc ainsi mise en évidence.

L'absorption diélectrique observée vers — 75°C peut être attribuée à la glace comme en témoigne sa présence dans le cas de l'eau pure.

Au cours du réchauffement la fusion totale de l'eutectique est obtenue à la température théorique pour chacun des sels contenus dans les solutions, ce qui se traduit par une remontée brusque de la conductivité.

2. Évolution des propriétés diélectriques des échantillons en fonction de la taille des grains constituant le milieux poreux. — La variation de la taille des grains est en fait le procédé utilisé pour obtenir une série d'échantillons dont chacun possède des pores de diamètre moyen défini.

Les différentes courbes présentent des similitudes, mais l'écart de température entre le point théorique de formation de l'eutectique et la température réelle au cours du refroidissement est d'autant plus important que le diamètre moyen des grains est faible. Le tableau suivant résume nos observations pour une solution de NaCl N/10.

Diamètre des grains	9 μ	17 μ	37 μ	50 μ	66 μ	100 μ
Diamètre moyen des pores	1,5 μ	2,6 μ	5,7 μ	8 μ	10 μ	15 μ
Température de formation de l'eutectique	– 43°C	– 38°C	– 35°C	– 33°C	– 33°C	– 33°C

3. Évolution des propriétés diélectriques des échantillons en fonction de la concentration saline de la phase liquide. — Deux exemples concernant des solutions de KCl permettront d'illustrer cette évolution, car l'effet du refroidissement est évidemment

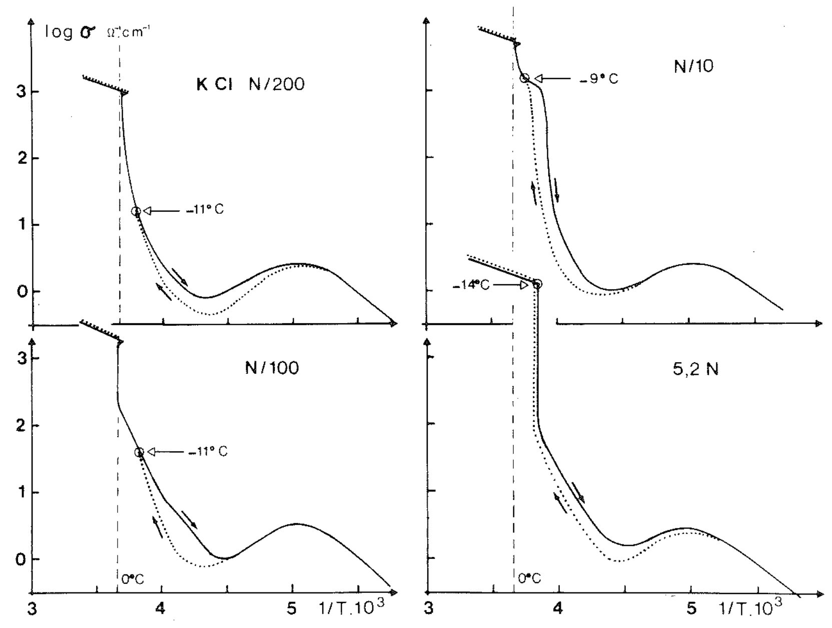


Fig. 2. — Évolution de la conductivité électrique spécifique à 1 000 Hz, d'échantillons formés de grains de 37 μ de diamètres moyens, saturés par des solutions de KCl de différentes concentrations.

différent selon que la concentration initiale de la solution est inférieure ou supérieure à celle de l'eutectique.

(*a*) *Concentration initiale inférieure à celle de l'eutectique.* — Des solutions de KCl de concentrations N/10, 100 et 200, contenues dans un milieu formé de grains de 37 μ ont été comparées (*fig.* 2). Dans tous ces cas, on observe le décalage entre les courbes de refroidissement et de réchauffement déjà décrit dans le paragraphe 1. L'évolution de ces solutions est donc qualitativement identique et on remarquera la sensibilité de la mesure à l'état de la phase liquide, même aux concentrations les plus faibles étudiées ici.

(*b*) *Concentration initiale supérieure à celle de l'eutectique.* — Avec le KCl la concentration de l'eutectique est égale à 24,15 g de sel pour 100 g d'eau. L'exemple présenté ici (*fig.* 2) correspond à une concentration initiale de 30 % (5,2 N). On constate que, comme cela était prévisible au vu des résultats précédents, la chute de la conductivité électrique correspondant

à l'apparition de la glace ne se produit qu'à une température inférieure à celle de la formation théorique de l'eutectique; une surfusion de l'ordre de $-3°C$ est observée. Elle est plus faible que celle observée pour les solutions de concentrations inférieures à l'eutectique. De ce fait le décalage entre les courbes correspondant au refroidissement et au réchauffement est également moins important.

En conclusion, on peut dire que les mesures de propriétés diélectriques peuvent apporter des informations précises sur l'évolution d'une phase liquide contenue dans un milieu poreux sous l'effet des variations de température. L'analyse détaillée de courbes expérimentales telles que celles présentées dans cette Note, devrait permettre d'une part, une meilleure connaissance des caractéristiques de la porosité des milieux étudiés et d'autre part, de préciser le rôle de la porosité sur les propriétés des solutions contenues dans des milieux poreux.

(*) Séance du 23 octobre 1978.

Station de Science du Sol, C.N.R.A., route de Saint-Cyr, 78000 *Versailles.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouveau mode de précipitation du carbure de type* $M_{23}C_6$ *dans un acier inoxydable austénitique contenant du niobium.* Note (*) de **Nobuzo Terao** et **Bimalendu Sasmal,** présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Nous avons observé une forme de précipitation inhabituelle de fines plaquettes de carbure $M_{23}C_6$ (riche en chrome) dans l'acier inoxydable austénitique, 16 Cr-16 Ni-0,8 Nb. Ces plaquettes de $M_{23}C_6$ se forment autour des particules de NbC non dissoutes par le traitement de revenu de longue durée à 800°C. Il semble que les particules de NbC se décomposent au cours de la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ et que le carbone libéré par la décomposition du NbC favorise la formation des plaquettes de $M_{23}C_6$. Ces dernières se développent dans les plans {110} et leurs côtés sont parallèles aux plans {111}.

It was observed that a new type of thin plate precipitation of $M_{23}C_6$ *carbide occurs in the austenitic stainless steel,* 16 Cr-16 Ni-0.8 Nb. *The precipitate is formed in the region near the non-dissolved* NbC *particle by ageing of long duration at* 800°C. *It seems that the* NbC *particle is decomposed during the precipitation of* $M_{23}C_6$ *carbides and that carbon atoms liberated by this decomposition induce the formation of the* $M_{23}C_6$ *thin plate. This plate is constituted of a large* {110} *plane whose edges are limited by* {111} *planes.*

Au cours d'une étude sur la stabilité à haute température d'un acier inoxydable austénitique du type 16 Cr-16 Ni-0,8 Nb, les examens au microscope électronique ont révélé un mode de croissance inhabituelle des carbures de type $M_{23}C_6$. Ceux-ci naissent et se développent dans les régions entourant les particules de carbures de niobium non dissoutes

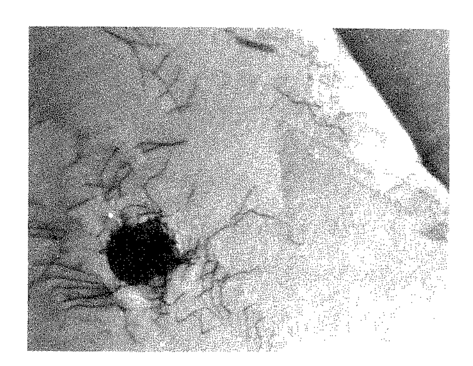


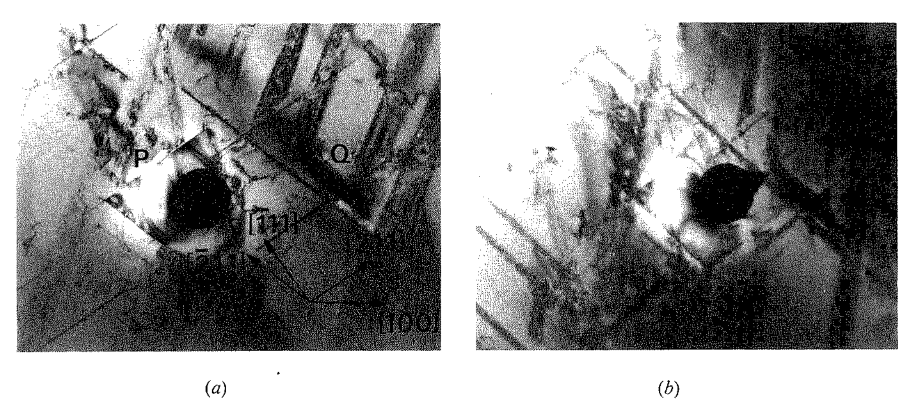
Fig. 1. — Micrographie électronique de l'acier inoxydable, trempé dans l'eau à partir de 1 275°C. La grosse particule opaque est un carbure de niobium, NbC, non-dissout dans la matrice (G × 13 000).

lors du revenu de longue durée. Les caractéristiques de ce phénomène de précipitation seront présentées dans cette Note.

La composition chimique plus complète de l'acier inoxydable examiné est la suivante (pourcentage en poids) : 16,2 Cr, 15,8 Ni, 0,057 C, 0,77 Nb, 1,12 Mn, 1,84 Mo, 0,41 Si, 0,022 V et 0,007 Ti. Les échantillons utilisés ont été obtenus par laminage sous forme de rubans minces d'environ 150 µm d'épaisseur. Ceux-ci, après avoir été scellés en ampoule de quartz sous atmosphère d'argon, ont été recuits pendant 30 mn à 1 275°C, et ensuite, trempés dans l'eau. A l'état trempé, l'acier présente une structure cubique à faces centrées de paramètre réticulaire : $a = 3{,}59$ Å. La présence dans la matrice des particules de NbC non dissoutes lors du traitement thermique s'explique par le fait que la limite de solubilité

du niobium dans l'acier est dépassée (*fig.* 1). La taille de ces particules est assez variable, entre 0,1 et quelques microns. Le niobium est le seul élément métallique constituant ces particules.

L'analyse chimique des précipités effectuée par microsonde électronique le confirme. D'autre part, en dissolvant la matrice métallique par méthode électrolytique, nous avons récupéré ces particules et procédé à leur analyse structurale par diffraction aux rayons-X. Elles appartiennent à un système c. f. c. de paramètre : $a = 4{,}45$ Å. Nous pouvons, par conséquent, en déduire que les particules non dissoutes dans la matrice sont bien des carbures de niobium de type NbC (1).



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Plaquette de $M_{23}C_6$, formée dans la région entourant une particule de NbC non dissoute par le traitement de revenu de 3 000 h à 800°C (G × 18 000) : (*a*) la feuille d'échantillon est à peu près parallèle au plan $(01\bar{1})$ de la matrice c. f. c. et le faisceau d'électrons est perpendiculaire à ce plan. Le précipité situé en Q est aussi une plaquette de $M_{23}C_6$, mais formée, cette fois, sur un autre plan, (110), de la matrice; (*b*) micrographie électronique du même endroit que celui de (*a*), mais l'échantillon est incliné d'environ 35° vers la droite autour de l'axe $[\bar{1}11]$.

Des dislocations se trouvent dans l'acier à l'état trempé. Elles sont plus nombreuses que dans l'acier recuit et refroidi lentement, principalement autour des particules non dissoutes NbC et des joints de grains (*fig.* 1). Après trempe, l'acier est recuit sous argon à 800°C dans des temps compris entre 1 et 4 000 h. L'évolution structurale est suivie par microscopie électronique à transmission. Les échantillons ont gardé une orientation préférentielle due au laminage, orientation voisine du plan (110) de la matrice c. f. c.

Deux sortes de précipités se produisent presque simultanément par le traitement de revenu à 800°C : le carbure de type $M_{23}C_6$ et le carbure de niobium NbC. La précipitation du $M_{23}C_6$ se produit aux joints de grains et de macles, par contre le carbure de niobium se forme surtout à l'intérieur des grains. Un traitement de revenu de 1 h à 800°C suffit pour donner ces deux sortes de précipités en quantité assez importante. En ce qui concerne la précipitation du NbC dans la matrice, nos observations confirment des résultats rapportés dans la littérature [(2)-(7)].

L'analyse par microsonde électronique montre que la phase $M_{23}C_6$ est riche en chrome. D'après la diffraction électronique, le paramètre réticulaire de la maille cubique du $M_{23}C_6$ est : $a = 10{,}7$ Å, et celui du NbC précipité lors du revenu est : $a = 4{,}39$-$4{,}40$ Å. Ce paramètre est nettement inférieur à celui des particules de NbC non dissoutes, montrant ainsi que le rapport Nb/C est différent dans ces deux types de carbures de niobium.

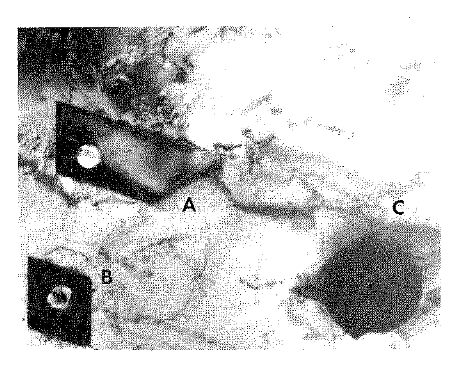


Fig. 3. — Plaquettes de $M_{23}C_6$, formées autour des particules non-dissoutes de NbC par le traitement de revenu de 3 000 h à 800°C. Les particules NbC situées en A et B sont tombées de l'échantillon au cours du polissage électrolytique en laissant des trous dans les plaquettes de $M_{23}C_6$, par contre la particule NbC reste à l'endroit C (G × 33 000).

En prolongeant la durée de traitement thermique à 800°C, nous avons observé l'apparition de plaquettes minces dans la région entourant les particules non dissoutes de NbC, comme

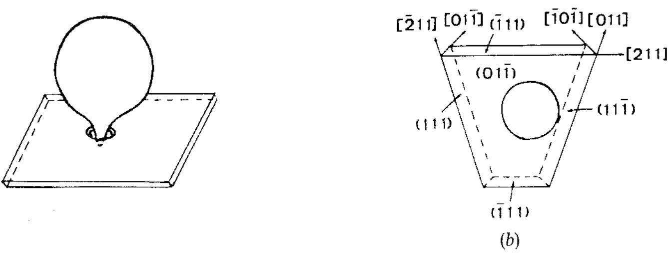


Fig. 4. — Morphologie de la plaquette de $M_{23}C_6$, formée dans la région près de la particule non dissoute de NbC : (*a*) plaquette formée à la périphérie de la particule NbC; (*b*) plaquette de $M_{23}C_6$ dans la figure 2.

montre la figure 2. La diffraction électronique révèle que ces plaquettes sont des carbures de type $M_{23}C_6$ et qu'elles se développent en épitaxie avec la matrice suivant les règles

$(001)_{M_{23}C_6} // (001)_{\text{matrice}}$,

$[100]_{M_{23}C_6} // [100]_{\text{matrice}}$.

En tournant l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons au moyen du goniomètre, nous avons examiné la morphologie et l'orientation cristallographique de plusieurs plaquettes de $M_{23}C_6$. La figure 2 *b* représente le même endroit que celui de la figure 2 *a*, mais l'échantillon est incliné d'environ 35° vers la droite autour de l'axe $[\bar{1}11]$. Ces images montrent que la plaquette $M_{23}C_6$ située en P, de 700 Å environ d'épaisseur, se forme à l'interface de la particule non dissoute de NbC et de la matrice. Dans le cas où la plaquette $M_{23}C_6$ se forme autour de la particule NbC, on remarque souvent un trou à cet endroit comme le représente la figure 3, vu que le carbure NbC se détache au cours du polissage électrolytique. La particule non dissoute NbC présente souvent un aspect particulier (espèce de bosse pointue) comme on le voit dans la figure 2 *b* après un traitement de plus longue durée. Il semble que la pla-

quette $M_{23}C_6$ se forme selon le schéma représenté dans la figure 4 *a*, quand elle naît à un interface NbC/matrice.

Les plaquettes $M_{23}C_6$ se développent toujours dans les plans $\{110\}$ et sont limitées par les plans $\{111\}$. La figure 4 *b* montre, à titre d'exemple, la morphologie de la plaquette de $M_{23}C_6$ située en P dans la figure 3 *a*. Nous avons observé aussi des cas plus complexes où plusieurs plaquettes de $M_{23}C_6$ se forment autour d'une particule de NbC. Pour comprendre le mécanisme de formation de ces plaquettes, il faut préciser qu'une fois avertis de leur existence, nous avons pu les déceler lorsqu'elles ont une très petite taille (après un traitement de 20 h à 800°C), mais elles deviennent nettement visibles après un traitement de 100 h.

Il est donc vraisemblable que le mécanisme de leur formation repose sur une dissolution partielle des particules primaires de NbC au cours des traitements de revenu de longue durée. Le niobium diffuse vers les fautes d'empilement pour y précipiter sous la forme de NbC à petit paramètre ($a = 4,39\text{-}4,40$ Å), ayant donc un déficit en carbone plus élevé. Le carbone libéré par la décomposition du NbC primaire (à grand paramètre : $a = 4,45$ Å), se combine surtout au chrome pour former presque *in situ* les plaquettes de $M_{23}C_6$.

(*) Séance du 25 septembre 1978.

(1) N. TERAO, *Japan. J. Appl. Phys.*, 3, 1964, p. 104.
(2) J. S. T. VAN ASWEGEN et R. W. K. HONEYCOMBE, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 262.
(3) J. M. SILCOCK, *J. Iron and Steel Inst.*, 201, 1963, p. 409.
(4) J. M. SILCOCK et W. J. TUNSTALL, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 361.
(5) J. S. T. VAN ASWEGEN, R. W. K. HONEYCOMBE et D. H. WARRINGTON, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 1.
(6) F. H. FROES, R. W. K. HONEYCOMBE et D. H. WARRINGTON, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 157.
(7) J. M. SILCOCK, K. W. SIDDING et T. K. FRY, *Metal. Sc. J.*, 4, 1970, p. 29.

Laboratoire de Métallurgie physique, Faculté des Sciences appliquées, Université catholique de Louvain. B-1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la pression sur les perméabilités de membranes de diacétate de cellulose en présence de divers solutés.* Note (*) de

Boguslaw Grochalski [1], **Jean-Louis Halary, Claudine Noël** et **Lucien Monnerie,** présentée par M. Georges Champetier.

Quelle que soit la nature du soluté (électrolyte ou glucide), une augmentation de la pression de test provoque une diminution de la perméabilité hydraulique et un accroissement de la sélectivité de membranes d'osmose inverse de type Manjikian. De tels effets peuvent être expliqués en termes de perte réversible d'eau libre sous pression sans modification des interactions polymère-eau dans le milieu membranaire. Nous montrons ainsi le caractère général de l'approche moléculaire que nous avons antérieurement proposée pour décrire l'influence de la pression sur les perméabilités à l'eau et au chlorure de sodium de membranes de type Loeb.

Whatever the nature of the solute (electrolyte or glucide), an increase in test pressure induces a decrease of hydraulic permeability and an increase in selectivity for Manjikian-type reverse osmosis membranes. Such effects can be explained in terms of a reversible loss of free water in the membrane medium without any change in the polymer-water interactions. Thus, we show the generality of the molecular approach, which we previously developed for describing pressure effects on the permeability to water and sodium chloride of Loeb-type membranes.

1. Introduction. — Nous avons précédemment étudié l'influence de la pression sur les performances en osmose inverse de membranes de type Loeb utilisées pour le dessalement de solutions aqueuses de chlorure de sodium [2]. Ce travail nous a conduits à proposer une

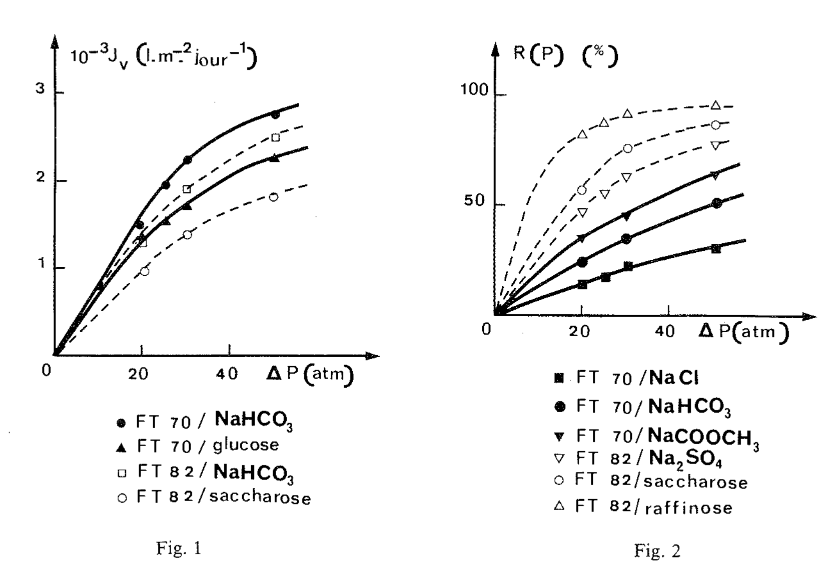


Fig. 1

Fig. 2

analyse moléculaire des phénomènes observés, en termes d'interactions polymère-eau et eau-eau dans la membrane.

L'objet de la présente étude est de montrer la portée générale de cette approche. A cette fin, nous avons choisi des membranes de diacétate de cellulose d'un type différent (membranes de type Manjikian) et déterminé leurs caractéristiques de perméabilité en présence de solutés variés (électrolytes ou glucides).

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les membranes sont coulées à 20°C à partir d'un collodion de composition :

- diacétate de cellulose « Eastman (E-398-3) » : 25 g;
- acétone anhydre : 45 g;
- formamide anhydre : 30 g.

La phase d'évaporation, d'une durée de 240 s à 20°C, est suivie d'une immersion du film dans un bain d'eau à 20°C pendant 1 h et d'un traitement thermique de 1 h dans l'eau, à 70°C pour la membrane FT 70 ou à 82°C pour la membrane FT 82.

Les tests d'osmose inverse sont réalisés à 25°C, dans une gamme de pressions 20-50 atm, avec une circulation de 80 l.h^{-1} de solutions aqueuses 0,08 M. Comme précédemment ([2]), les mesures de flux volumique et de taux de rejet de soluté sont réalisées durant la 2e h d'application de chaque pression pour s'affranchir de la phase de mise en équilibre des membranes. Les taux de rejet sont calculés à partir des concentrations en soluté dans la solution-mère et dans le perméat. Ces concentrations sont mesurées par argentimétrie pour NaCl, par conductimétrie pour les autres électrolytes et par interférométrie pour les glucides.

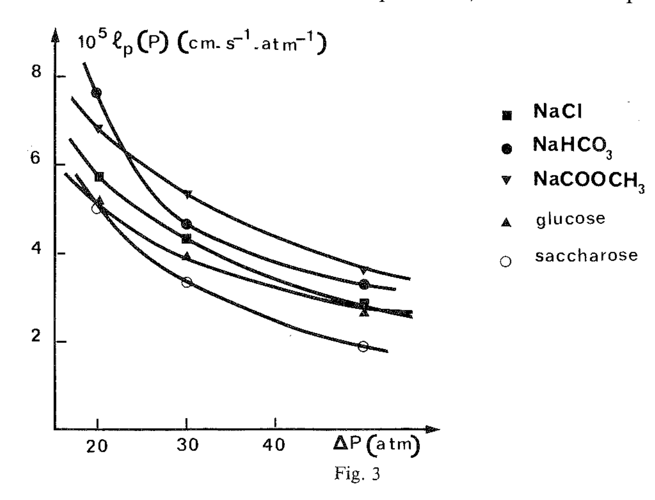


Fig. 3

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Quelles que soient la température de recuit des membranes et la nature du soluté, les courbes d'évolution, en fonction de la pression de test, du flux volumique J_v (*fig.* 1) et du taux de rejet de soluté R (*fig.* 2) présentent une allure très classique [([2]), ([3])].

Pour analyser quantitativement les phénomènes, il est intéressant de considérer le coefficient de perméabilité hydraulique l_p (P), défini ([2]) comme la pente au point d'abscisse P des courbes de variation du flux volumique en fonction de la pression. Pour chaque système membrane-soluté, nous observons une diminution réversible de l_p (P) quand P croît. Ce résultat, illustré sur la figure 3 dans le cas de la membrane FT 70, est semblable à celui obtenu précédemment avec les membranes de type Loeb. Il peut donc être également interprété par une diminution réversible, sous pression, de la quantité d'eau libre par gramme de polymère constituant le squelette de la membrane.

Rappelons ([2]) que cette perte d'eau libre ne doit, *a priori*, perturber en rien les interactions polymère-eau dans le milieu membranaire, si bien que la quantité d'eau liée par gramme de polymère doit rester constante. Il en découle une indépendance, en regard de la pression

appliquée, du coefficient du couplage $l_{p\pi}$. Selon cette approche, ce sont alors uniquement les variations de l_p (P) avec P qui expliquent l'évolution du taux de rejet de soluté R (P). L'équation rendant compte quantitativement du phénomène est alors

$$(1)\quad \frac{R(P)}{100} \simeq -\frac{l_{p\pi}(P)}{l_p(P)} = -\frac{l_{p\pi}(O)}{l_p(P)} = \frac{\sigma(O)\, l_p(O)}{l_p(P)},$$

où l_p (O), $l_{p\pi}$ (O) et σ (O) représentent respectivement les valeurs dans les conditions d'osmose-dialyse des coefficients de perméabilité hydraulique, de couplage et de réflexion.

A l'aide de nos mesures de R (P) et de l_p (P), nous pouvons calculer $l_{p\pi}$ (P) à partir de l'équation (1).

TABLEAU

Membrane	Soluté	$-10^4\, l_{p\pi}$ (cm.s^{-1}.atm^{-1}) Sous 20 atm	Sous 30 atm	Sous 50 atm	Valeur moyenne (gamme : 20-50 atm)
FT 70	NaCl	0,08	0,10	0,11	0,10 ± 0,02
	$NaHCO_3$	0,15	0,16	0,17	0,16 ± 0,01
	$NaCOOCH_3$	0,24	0,23	0,23	0,23 ± 0,01
	Na_2SO_4	0,27	0,27	0,28	0,27 ± 0,01
	Glucose	0,19	0,23	0,21	0,21 ± 0,02
	Saccharose	0,23	0,26	0,25	0,25 ± 0,02
	Raffinose	0,39	0,39	0,37	0,38 ± 0,01
FT 82	NaCl	0,09	0,11	0,12	0,11 ± 0,02
	$NaHCO_3$	0,19	0,18	0,18	0,18 ± 0,01
	$NaCOOCH_3$	0,22	0,24	0,27	0,24 ± 0,03
	Na_2SO_4	0,25	0,26	0,25	0,25 ± 0,01
	Glucose	0,18	0,21	0,19	0,19 ± 0,02
	Saccharose	0,27	0,27	0,25	0,26 ± 0,01
	Raffinose	0,43	0,44	0,43	0,43 ± 0,01

Le tableau montre que $l_{p\pi}$ (P) prend, pour chaque système membrane-soluté étudié, une valeur indépendante de la pression appliquée (aux incertitudes expérimentales près).

Ce résultat, en accord avec les conclusions antérieurement tirées du comportement sous pression des membranes de type Loeb, montre le caractère général de l'analyse des perméabilités à l'eau et au soluté de membranes d'osmose inverse en termes d'eau libre et d'eau liée. Il convient à ce sujet d'indiquer que ces relations entre perméabilités et états de l'eau dans le milieu membranaire sont d'une portée plus large que la seule description des effets de pression. Elles peuvent également être utilisées pour rendre compte de divers résultats expérimentaux rapportés dans la littérature, relativement à l'effet du traitement thermique [3] ou à la perméabilité de solutés organiques non miscibles à l'eau [4].

(*) Séance du 2 octobre 1978.

(1) Adresse permanente, Tarkominskie Zaklady Farmaceutyczne Polfa, Varsovie, Pologne.

(2) J. L. Halary, C. Noël et L. Monnerie, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 689.

(3) S. Sourirajan, *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, Conseil national de Recherches du Canada, éd., Ottawa, 1977.

(4) W. Pusch, H. G. Burghoff et E. Staude, *Proceedings of the Vth Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea*, 4, 1976, p. 143.

Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire, École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les systèmes binaires eau-éthylène diamine et eau propylène 1.3-diamine.* Note (*) de **Raymond Guieu, Jean-Claude Rosso** et **Luce Carbonnel,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude des équilibres liquide-solide du binaire eau-éthylène diamine (DE) précise le domaine d'existence du monohydrate, révèle celui du dihydrate à décomposition péritectique (−10,5°C) mais à fusion métastable (−9,1°C) ainsi que les coordonnées de quatre invariants. Le système eau-propylène 1.3-diamine (DP) examiné pour la première fois, est riche de deux combinaisons DP 3 aq (fusion −21,1°C) et DP 1 aq à décomposition péritectique (−48,0) mais fusion métastable (−45,5) et de quatre invariants.

Liquid-solid equilibria of two binary systems: water-ethylene diamine DE (fig. 1) *and water-propylene 1.3-diamine* DP (fig. 2) *are examined. Figure* 1 *shows peritectic decomposition* (−10,5) *and metastable melting point* (−9,1) *of* DE 2 aq; *stable melting point of* DE 1 aq (10.6) *and four invariants : two stable eutexia* E_1 (−48°C), E_2 (+0.5°C) *stable peritectic* (−10,5) *and metastable eutexia* E_3 (−49).

Phase diagrams of binary system H_2O-DP *are examined for the first time.* DP 3 aq *melts congruently at* −21°C. DP 1 aq *undergoes peritectic decomposition at* −48°C *and has metastable melting point at* 45.5°C. *Two stable eutexia* E_1 (−46), E_2 (−51°) *and one metastable* E_3 (−53) *are detected.*

Deux d'entre nous étudient depuis quelques années les systèmes que l'eau forme avec les premiers termes de composés organiques monofonctionnels. Après les alcools, les éthers cycliques, les hétérocycles azotés, les composés halogénés et carbonylés [1], nous avons pensé que les amines, pour lesquelles des nouvelles variétés de clathrates étaient signalées [2] présenteraient de l'intérêt. Les monoamines mises en œuvres avec R. Favier [1] ayant révélé de nombreux hydrates inconnus, la série des diamines aliphatiques est abordée avec R. Guieu.

La description des diagrammes de phases des systèmes eau-éthylènediamine (DE) et eau-propylène diamine (DP) fait l'objet de la présente Note. Ils ont été établis par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges entièrement cristallisés [3]. Ils sont reproduits sur les figures 1 et 2, les compositions pondérales étant en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées. Les produits « Fluka puriss » utilisés sont conservés anhydres sur tamis moléculaires et à l'abri du gaz carbonique de l'air. Les températures de fusion des diamines sont indiquées sur les tables de constantes : −12°C pour la propylène diamine et +8,5 pour l'éthylène diamine [4], la première coïncide avec nos résultats, tandis que nous trouvons +10,8 pour la seconde en accord avec A. L. Wilson [5]. Les corps purs cristallisent aisément par trempe brutale, tandis que les solutions aqueuses donnent des verres plus ou moins tenaces qui cèdent à des traitements thermiques que nous préciserons plus loin. Les formules des hydrates sont déduites de l'étude calorimétrique des invariants, par la construction graphique de Tammann qui mesure l'effet thermique en fonction de la composition du mélange.

LE SYSTÈME EAU-ÉTHYLÈNE DIAMINE. — Il a été examiné partiellement : M. S. El'Gort [6] signalait dès 1929 les mono et dihydrates tandis que quelques années plus tard A. L. Wilson [5] identifiait seulement le monohydrate que retrouvait N. A. Puchin [7] en 1950. Le diagramme de phases que nous présentons figure 1 établit sans ambiguïté les domaines d'existence des deux hydrates. Nous examinerons successivement les invariants stables auxquels ils participent.

L'eutexie glace E_1 *à* −48°C. — Les mélanges tenant moins de 63 p. cent de base, soumis au refroidissement brutal, donnent un verre qui se dévitrifie lors de la montée en température, on assiste ensuite à une cristallisation partielle qui devient totale par un recuit de 12 h à −60°C environ. Une trempe suivie d'une nouvelle analyse thermique fait apparaître un

palier important à − 48°C suivi de fin de fusion à température variable. Le graphique de Tammann tracé directement sous l'horizontale −48°C montre qu'il s'agit d'une eutexie glace que nous écrivons :

$$\text{à } -48°\text{C : glace + hydrate I (62,5 p. cent)} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Liq } E_1 \text{ (39,2).}$$

La péritexie P *à* −10,5°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de compositions comprises entre 58 et 76 p. cent donnent toutes après un recuit convenable un palier

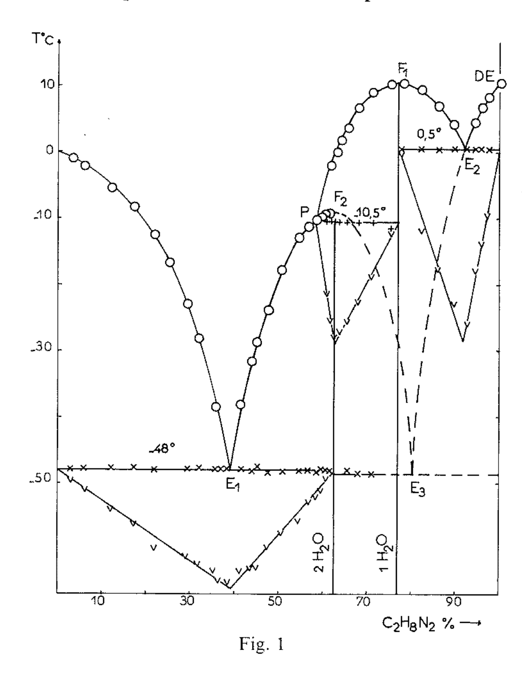


Fig. 1

à −10,5°C; le Tammann construit à cette température montre qu'il s'agit de la décomposition péritectique de l'hydrate I :

$$\text{à } -10{,}5°\text{C : hydrate I (62, 5 p. cent)} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Liq P (58,4) + hydrate II (77).}$$

L'hydrate I à 62,5 p. cent d'amine a pour formule DE 2 H_2O. Il faut noter qu'en l'absence de recuit les mélanges de moins de 62,5 p. cent ignorent le palier −10,5 et montrent des fins de fusion de plus en plus accentuées le long de PF_2. Le dihydrate présente donc la particularité d'avoir une fusion métastable (−9,1°C) dans le domaine de l'hydrate II.

L'eutexie stable E_2 *à* 0,5°C. — Le premier accident relevé sur les thermogrammes des solutions contenant plus de 77 p. cent de diamine se situe à 0,5°C. C'est un palier très important; le triangle des effets thermiques porté à cette température sur la figure 1, donne sans ambiguïté les coordonnées des phases

$$\text{à } 0{,}5°\text{C : hydrate II (77 p. cent)} + DE_{(s)} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Liq } E_2 \text{ (92,0)}$$

77 p. cent d'amine assignent à l'hydrate II la formule DE 1 H_2O.

Le liquidus établi en repèrant les températures de fins de fusion des très nombreux mélanges étudiés, est formé de quatre tronçons : la branche de glace OE_1 qui plonge jusqu'à −48°C;

celle du dihydrate E_1P avec le prolongement PF_2 qui permet d'atteindre le point de fusion métastable $(-9,1)$ de DE 2 H_2O; le dôme du monohydrate : PF_1E_2 qui culmine à 10,6°C pour 77 p. cent d'amine confirmant la formule DE H_2O; enfin la branche de l'éthylène diamine E_2DE le long de laquelle la diamine anhydre cristallise de ses solutions. Notre diagramme se rapproche de celui de El'Gort et s'éloigne des plus récents. Nous avons précisé les invariants en température et compositions, révélé la fusion métastable du dihydrate et corrigé le point de fusion de l'amine pure (10,8°C), celle qu'utilisait El'Gort contenant sans doute une impureté (F : 8,5) qui abaissait également la température de l'eutexie E_2 à $-0,8$°C.

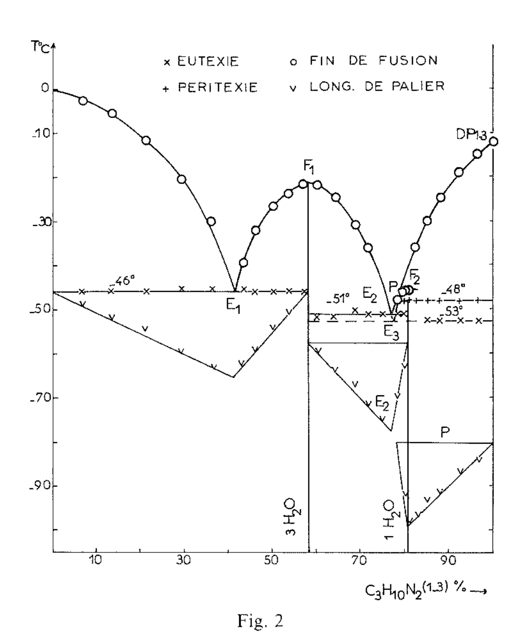


Fig. 2

Le système eau-propylène diamine (DP). — Il n'avait jamais été étudié et nous a fourni le diagramme de phase reproduit sur la figure 2. Un trihydrate à fusion congruente et un monohydrate à décomposition péritectique y sont mis en évidence pour la première fois. Les invariants stables auxquels ils participent précisent leurs formules.

L'eutexie stable E_1 *à* -46°C. — Les mélanges contenant moins de 57 p. cent de diamine vitrifient par trempe dans l'azote liquide. Un recuit d'une nuit à -60°C en assure la cristallisation complète, toutes les courbes d'analyse thermique montrent alors un arrêt eutectique à -46°C suivi d'une fin de fusion à température variable. Le graphique de Tammann obtenu est porté directement sous l'horizontale E_1 :

à -46°C : glace + hydrate I (58 p. cent) $\overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows}$ Liq E_1 (41,2).

L'eutexie stable E_2 *à* -51°C. — Entre 58 et 80 p. cent les solutions soumises au refroidissement brutal vitrifient et leur cristallisation nécessite une alternance de trempes et de recuits durant environ 4 jours. Après cela les enregistrements prouvent qu'un accident primitivement repéré à -53°C a disparu pour faire place à un palier à -51°C. Le triangle des effets ther-

miques E_2 déplacé vers le bas de la figure donne les coordonnées des phases participant à cette eutexie

à $-51°C$: hydrate I (58 p. cent) + hydrate II (80,5) $\overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows}$ Liq E_2 (76,8).

58 p. cent d'amine assignent à l'hydrate I la formule DP 3 H_2O.

La péritexie P *à* $-48°C$. — Après élimination des phénomènes métastables on repère sur les thermogrammes des mélanges à plus de 77 p. cent de base, un palier d'invariance à $-48°C$. Le triangle de Tammann P, au bas de la figure, permet d'interpréter la décomposition péritectique de l'hydrate II :

à $-48°C$: hydrate II (80,5 p. cent) $\overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows}$ Liq P (78,2) + DP solide.

80,5 p. cent correspondent à la formule DP H_2O.

TABLEAU

Amine	Invariant	Température (°C)	Amine (p. cent)	Réaction au refroidissement
DE	Eutexie stable E_1	−48	Liq E_1 : 39,2	Liq E_1 → glace + DE 2 aq
	Eutexie stable E_2	0,5	Liq E_2 : 92,0	Liq E_2 → DE laq + $DE_{(s)}$
	Eutexie métastable E_3	−49	Liq E_3 : ≃ 80	Liq E_3 → DE 2 aq + $DE_{(s)}$
	Péritexie stable P	−10,5	Liq P : 58,6	Liq P + DE laq → DE 2 aq
$DP_{1,3}$	Eutexie stable E_1	−46	Liq E_1 : 41,2	Liq E_1 → glace + DP 3 aq
	Eutexie stable E_2	−51	Liq E_2 : 76,8	Liq E_2 → DP 3 aq + DP laq
	Eutexie métastable E_3	−53	Liq E_3 : 77,5	Liq E_3 → DP 3 aq + $DP_{(s)}$
	Péritexie stable P	−48	Liq P : 78,2	Liq P + DP_s → DP laq

Le liquidus comprend quatre portions bien renseignées par les températures de fin de fusion relevées sur les thermogrammes : la branche de glace OE_1 qui s'abaisse lentement jusqu'à $-46°C$; le dôme de fusion congruente du trihydrate $E_1F_1E_2$ dont le maximum ($-21,1°C$) confirme par son abscisse (58 p. cent) la formule déduite des triangles E_1 et E_2; la courte branche du monohydrate E_2P qui se prolonge en PF_2 et dont les fins de fusion très nettes permettent d'en déterminer le point de fusion métastable : $-45,4°C$; le tronçon P-DP le long duquel l'amine anhydre précipite jusqu'à $-48°C$ prolongé métastablement en F_2E_3 lorsque le monohydrate ne se forme pas.

Le tableau ci-joint rassemble les coordonnées des phases en équilibres invariants pour les deux systèmes.

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) R. Favier, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 17.
(2) R. K. McMullan, H. Jordan et G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1218.
(3) A. P. Rollet et R. Bouaziz, Masson, Paris, 1973.
(4) *Agenda*, Dunod, Paris, 1966 et *Handbook of Chemistry*, C.R.P. Press, 74e éd.
(5) A. L. Wilson, *Ind. and Eng. Chem.*, 27, 1935, p. 867.
(6) M. S. El'Gort, *J. Rus. Phys. Chem. Soc.*, 61, 1929, p. 947.
(7) N. A. Puchin, *Bull. Soc. chim. Belgrade*, 15, 1950, p. 9.

Laboratoire de Chimie physique minérale,
Faculté des Sciences de Luminy, Case n° 901, 13288 *Marseille Cedex* 2.

CATALYSE. — *Activation de la silice par l'hydrogène en présence du platine déposé sur alumine et son aptitude à catalyser l'hydrogénation partielle du benzène et de l'acétylène.* Note (*) de **Michel Lacroix, Gérard Pajonk** et **Stanislas Jean Teichner,** présentée par M. Georges Champetier.

Le benzène en présence de la silice activée est hydrogéné à 170°C en cyclohexène, cyclohexane et éthane. Ce même réactif en l'absence d'hydrogène est craqué en acétylène. L'acétylène pur est hydrogéné préférentiellement en éthylène.

In the presence of activated silica benzene is hydrogenated at 170°C *into cyclohexene, cyclohexane and ethane. This same reactant is cracked into acetylene in the absence of hydrogen. Pure acetylene is hydrogenated preferentially into ethylene.*

Dans les Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avons décrit une méthode d'activation en vue d'une réaction catalytique d'un oxyde réfractaire, tel que l'alumine, qui mettait en œuvre la migration de l'hydrogène depuis le métal jusqu'à l'oxyde à activer (effet « spillover »). D'après cette méthode, l'alumine est soumise à 430°C pendant une dizaine

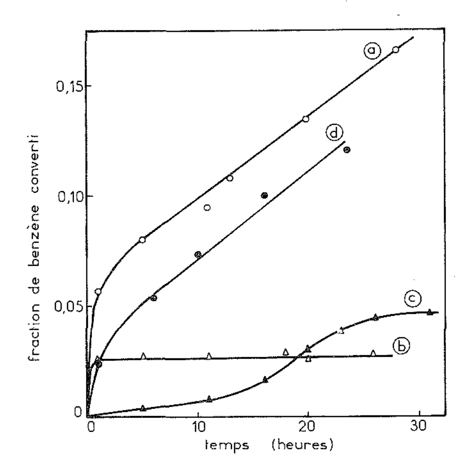


Fig. 1. — Hydrogénation à 170°C en fonction du temps du benzène en éthane (courbe *a*), en cyclohexène (courbe *b*) et en cyclohexane (courbe *c*). Craquage du benzène en acétylène en présence d'hélium à 170°C en fonction du temps (courbe *d*).

d'heures à l'action conjuguée d'une atmosphère d'hydrogène et d'un contact avec un catalyseur au platine ou au nickel déposé sur alumine. La température est ensuite abaissée à une valeur choisie pour la réaction (100°C généralement) alors que le métal déposé sur alumine est soustrait du réacteur et isolé de celui-ci. Un réactif tel que l'éthylène introduit dans le circuit réactionnel subit alors pour un taux de 95 % une conversion en éthane en quelques heures.

De la même façon, le méthylcyclopropane est isomérisé à 25°C stéréosélectivement en butène-1 et butène-2 *cis*.

Il semble ainsi que l'activation de l'alumine par l'hydrogène, probablement atomique, ayant migré depuis le métal, a pour conséquence la création à la surface de celle-ci de sites actifs hydrogénants et isomérisants.

Il a paru intéressant de prolonger ces études en mettant en œuvre un autre oxyde réfractaire, très employé en catalyse comme support de catalyseurs, tel que la silice.

Une silice amorphe, sous forme d'aérogel obtenu par la méthode de l'autoclave ([4]), est soumise au traitement d'activation à 430°C sous hydrogène et en présence du catalyseur au platine déposé sur un aérogel d'alumine.

Le test d'activité catalytique retenu est l'hydrogénation du benzène ou de l'acétylène entre 170 et 200°C. Ces réactions catalytiques ne se produisent pas dans ces conditions sur une silice conventionnelle, non activée par l'hydrogène atomique.

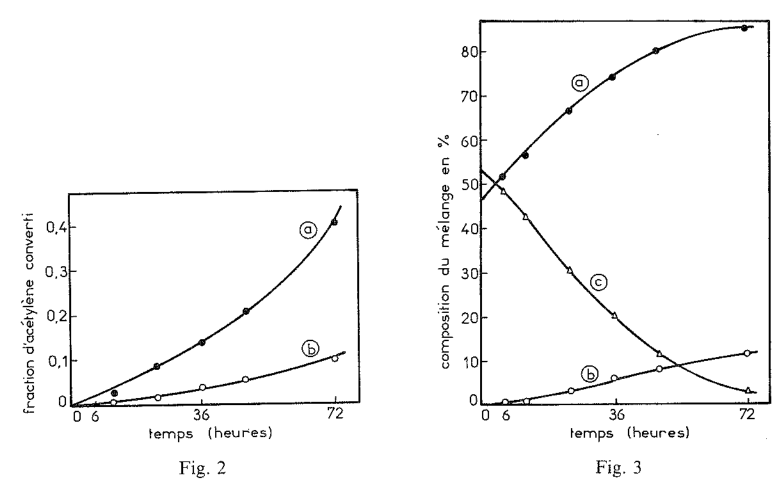


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Hydrogénation à 200°C en fonction du temps de l'acétylène en éthylène (courbe *a*) et en éthane (courbe *b*).

Fig. 3. — Hydrogénation à 200°C en fonction du temps d'un mélange acétylène-éthyléne en éthylène (courbe *a*) et en éthane (courbe *b*). Acétylène non consommé (courbe *c*).

Hydrogénation du benzène. — Une masse de 1 g d'aérogel de silice est activée de la manière décrite précédemment. Un mélange de 6 Torr de benzène et de 750 Torr d'hydrogène est envoyé dans le réacteur porté à 170°C. Les partenaires de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Un quart du benzène initialement introduit dans le réacteur est converti au bout de 30 h. Les produits de la réaction sont l'éthane (produit de réaction majoritaire), le cyclohexane et le cyclohexène (*fig.* 1). La fraction de benzène convertie alors en éthane est de 0,17 (courbe *a*), en cyclohexène de 0,03 (courbe *b*) et en cyclohexane de 0,05 (courbe *c*). Les sélectivités observées sont alors respectivement de 70 % en éthane, 11 % en cyclohexène et de 19 % en cyclohexane.

Un essai d'isomérisation du méthylcyclopropane en présence d'hydrogène a été effectué à des températures comprises entre 25 et 200°C. Aucun produit d'isomérisation ou d'hydrogénation n'a pu être décelé après 24 h de contact, contrairement au cas de l'alumine activée ([3]) qui à 25°C conduisait à la formation des produits d'isomérisation tels que le butène-1 et le butène-2 *cis*. Ces butènes subissaient ensuite l'hydrogénation en *n*-butane à partir de 130°C ([3]). Dans le cas de la silice, l'absence de transformation du méthylcyclopropane en butane, à 200°C, démontre, d'autre part, l'absence de platine dans la silice activée.

Ainsi le traitement d'activation de la silice par la migration d'hydrogène ne semble pas développer des sites isomérisants du méthylcyclopropane, mais au contraire il permet de créer des sites acides responsables du craquage du benzène, comme le démontre l'analyse des produits de la réaction formés à 170°C à partir du benzène dilué dans l'hélium (sans hydrogène). Le seul produit détecté est alors l'acétylène (*fig.* 1, courbe *d*). Cette réaction de craquage du benzène pur ne se manifeste plus après traitement préalable par l'ammoniac de la silice activée. Ce résultat est également différent de celui observé pour l'alumine activée dans la réaction d'hydrogénation du benzène à 180°C ([5]) puisqu'aucune trace d'éthane, d'éthylène ou d'acétylène n'était détectée parmi les produits de la réaction constitués uniquement par du cyclohexène, cyclohexadiène et cyclohexane.

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTYLÈNE. — Un mélange de 50 Torr d'acétylène et de 710 Torr d'hydrogène est introduit à 200°C dans le réacteur contenant 1 g de silice préalablement activée. Au bout de 72 h le mélange réactionnel à la composition suivante : éthylène 41 %, éthane 10 % (*fig.* 2), acétylène 49 %. La sélectivité vis-à-vis de l'hydrogénation partielle de l'acétylène en éthylène est voisine de 80 %. Le bilan en carbone indique que ces trois composés sont les seuls constituants du mélange réactionnel.

L'introduction d'un mélange équimoléculaire acétylène-éthylène (50 Torr), en présence d'hydrogène (710 Torr) dans le réacteur à 200°C, au contact de 1 g de silice activée, conduit au bout de 72 h de réaction à un système contenant 85 % d'éthylène, 12 % d'éthane et 3 % d'acétylène (*fig.* 3).

L'acétylène agit ainsi comme inhibiteur de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en éthane tout comme dans le cas des catalyseurs au cuivre ([6]). En effet, il a été vérifié qu'à 200°C, en présence de la silice activée, un mélange de 60 Torr d'éthylène et de 700 Torr d'hydrogène est totalement hydrogéné en éthane en une dizaine d'heures.

En conclusion, l'activation de la silice par l'hydrogène en présence du platine supporté constitue une méthode efficace de la transformation de cet oxyde, réputé inerte, en catalyseur d'hydrogénation du benzène, de l'acétylène et de l'éthylène, ou de craquage de benzène.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

([1]) G. E. E. GARDES, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 191.

([2]) G. E. E. GARDES, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 659; D. BIANCHI, G. E. E. GARDES, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *J. Catalysis*, 38, 1975, p. 135.

([3]) C. HOANG-VAN, A. R. MAZABRARD, C. MICHEL, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 211; S. J. TEICHNER, A. R. MAZABRARD, G. PAJONK et C. HOANG-VAN, *J. Colloid Interf. Sc.*, 58, 1977, p. 88.

([4]) G. A. NICOLAON et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1906.

([5]) S. J. TEICHNER, A. R. MAZABRARD, G. PAJONK, G. E. E. GARDES et C. HOANG-VAN, *J. Colloid Interf. Sc.*, 58, 1977, p. 88.

([6]) M. B. TAGHAVI, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978, p. 180.

Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique chimiques,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 231 de Catalyse appliquée et Cinétique hétérogène,
Université Claude-Bernard - Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Démonstration du caractère bisite du craquage des carbocations.* Note (*) de **Mohammed El Malki, Jean-Pierre Franck, Gérard Thomas** et **Roger Montarnal,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'interprétation des résultats obtenus dans l'étude des transformations de l'heptane normal, sous pression d'hydrogène sur mordénite échangée à l'argent et imprégnée de 0,5 p. cent en poids de platine, doit s'effectuer dans le cadre d'un mécanisme bifonctionnel mais exige de faire intervenir pour le craquage par β scission des carbocations, un mécanisme bisite impliquant la participation d'un proton voisin du carbocation, tous deux liés au support acide.

The transformations of n-heptane under hydrogen pressure on a silver exchanged mordenite impregnated by 0.5 p. cent weight of platinum leads to the formation of isomerized and cracked products. The initial cracking and isomerization rates increase and decrease respectively as a function of the hydrogen pressure. These results are interpreted within the framework of a classical bifunctional reaction scheme but require the intervention of a bisite mechanism for the cracking of the carbonium ions. The β scission implies the intervention of a proton located near the carbonium ion linked to the acid support, while the isomerization implies the intervention of the sole carbonium ion.

La probabilité, pour le craquage d'un carbocation, de l'intervention de deux sites voisins sur le catalyseur, a été suggérée dans une publication antérieure ([1]). L'expérimentation présentée ici fournit une démonstration, dont tous les détails sont présentés par ailleurs ([2]) de ce caractère bisite de la β scission des carbocations sur mordénite.

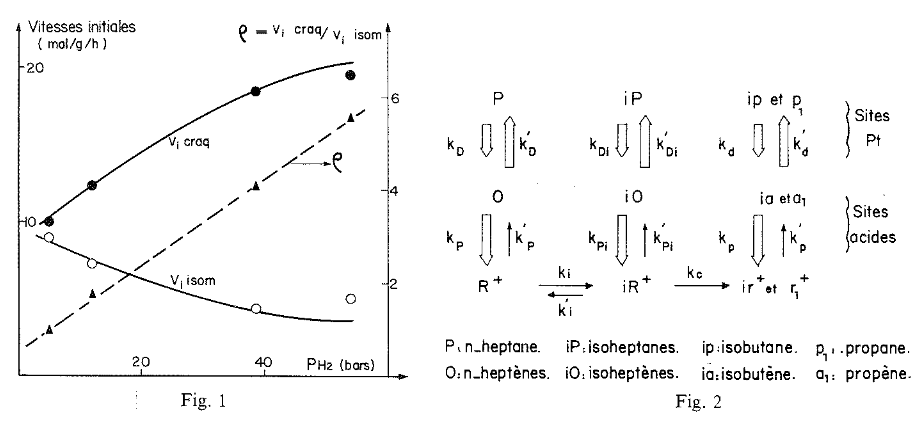


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variation des vitesses initiales de craquage et d'isomérisation en fonction de P_{H_2} (260°C P hydrocarbure $= P_P = 5,5$ bar).

Fig. 2. — Schéma réactionnel bifonctionnel invoqué. Les constantes de vitesse ont les significations classiques. Les fractions occupées par les carbocations seront représentées par $|H^+|$, $|R^+|$, $|iR^+|$, $|ir^+|$ et $|r_1^+|$.

Cette expérimentation a consisté en l'étude des transformations pour les conditions indiquées dans la figure 1, de l'heptane normal sur une mordénite échangée à l'argent et imprégnée de 0,5 p. cent en poids de platine. Les courbes de variation des vitesses initiales d'isomérisation et de craquage en fonction de la pression partielle d'hydrogène montrent d'une part que l'on a simultanément isomérisation et craquage et d'autre part que ces vitesses diminuent et augmentent respectivement en fonction de P_{H_2}. Le rapport $\rho = v_{i\,craq}/v_{i\,isom}$ en fonction de P_{H_2} est également représenté sur la figure 1. La formation majoritaire pour les produits légers de butane et propane, en quantités très voisines, est en accord avec l'intervention d'un mécanisme par carbocations. Par ailleurs, la valeur élevée du rapport

isobutane/*n*-butane montre que le craquage des carbocations linéaires est beaucoup plus lent que celui des carbocations ramifiés et peut être négligé. Ces résultats ne permettent pas à eux seuls de trancher entre l'intervention d'un mécanisme mono ou bifonctionnel; mais la nature des isomères du réactif, formés en cinétique initiale, fournit la réponse à cette question ([3]). Cependant, à partir de l'heptane normal, l'absence de données précises dans la littérature rend la réponse ambiguë. La même expérimentation a donc été reprise dans le cas plus simple de l'hexane normal pour lequel la formation de diméthyl-2.3 butane avec une vitesse initiale nulle a permis d'affirmer sans ambiguïté qu'il s'agissait d'un mécanisme bifonctionnel ([3]). En

(a) $R_1-\overset{+}{C}H-CH_2 \vdots CH_2-R_2 \longrightarrow R_1-CH=CH_2 + \overset{+}{C}H_2-R_2$

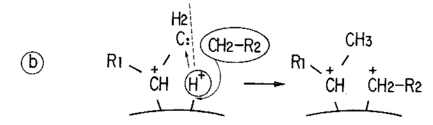


Fig. 3. — Mécanisme monosite (*a*) ou bisite (*b*) pour la β scission.

outre, l'étude de l'influence de la teneur en platine a montré l'existence d'un palier d'activité à partir de 0,4 p. cent en poids de ce métal. Pour le catalyseur utilisé, à 0,5 p. cent de platine, on pourra donc considérer que les constantes de déshydrogénation-hydrogénation sont assez élevées pour que l'équilibre thermodynamique soit constamment réalisé entre paraffines et oléfines. On est ainsi conduit à invoquer le schéma réactionnel de la figure 2 qui diffère du schéma traditionnel, dans lequel les constantes de déshydrogénation-hydrogénation et de protonation-déprotonation sont supposées infiniment grandes, par le fait qu'aucune hypothèse n'est faite sur la valeur des constantes de déprotonation. Les constantes de protonation en revanche sont considérées, comme il est classique, comme très élevées. La réalisation de l'équilibre thermodynamique de déshydrogénation des paraffines permet d'exprimer la pression partielle des heptènes linéaires selon : $P_0 = K_P P_P / P_{H_2}$.

Sur la base de ce schéma, l'expression de la vitesse initiale d'isomérisation s'écrit : $v_{i\,\mathrm{isom}} = k'_{P_i} | i R^+ |$. L'expression de la vitesse de craquage s'écrit de façon différente selon que l'on considère un mécanisme monosite ou bisite. L'intervention d'un seul site selon le mécanisme généralement invoqué par lequel la β scission donne une oléfine et un carbocation léger (*fig.* 3), conduirait à écrire $v_{i\,\mathrm{craq}} = k_c | i R^+ |$. Cette expression implique que $\rho = v_{i\,\mathrm{craq}} / v_{i\,\mathrm{isom}} = k_c / k'_{P_i} = \mathrm{Cte}$ ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux (*fig.* 1) et amène donc à rejeter l'hypothèse monosite. Nous invoquerons alors un mécanisme bisite impliquant l'intervention du proton, ainsi qu'il est représenté dans la figure 3*b*. Ce mécanisme conduit à écrire $v_{i\,\mathrm{craq}} / = k_c | i R^+ | . | H^+ |$ et pour le rapport $\rho = v_{i\,\mathrm{craq}} / v'_{i\,\mathrm{isom}} = k_c | H^+ | / k'_{P_i}$. La variation expérimentale de ρ fournit alors la variation de $| H^+ |$ en fonction de P_{H_2}.

Le test de validité de cette hypothèse consiste à examiner si les expressions cinétiques qui en découlent permettent de retrouver la courbe de variation de $| H^+ |$ en fonction de P_{H_2}. L'établissement de ces expressions s'effectue en écrivant les relations de stationnarité sur les fractions $| R^+ |$, $| i R^+ |$, $| ir^+ |$ et $| r'_1 |$. Afin de simplifier le calcul, on ne fera pas intervenir $| r_1^+ |$ ce qui ne change rien aux conclusions obtenues. Ces relations s'écrivent :

— pour $| R^+ |$

(I) $$k_P P_0 | H^+ | + k'_i | i R^+ | = (k'_P + k_i) | R^+ | ;$$

— pour $|i\mathrm{R}^+|$

(II) $$k_c|\mathrm{R}^+| = (k'_{\mathrm{P}_i} + k'_i)\,|i\mathrm{R}^+| + k_c|\mathrm{H}^+|.|i\mathrm{R}^+|;$$

— pour $|ir^+|$

(III) $$k_c|\mathrm{H}^+|.|i\mathrm{R}^+| = k'_p|ir^+|.$$

En leur adjoignant l'équation de bilan $|\mathrm{H}^+|+|\mathrm{R}^+|+|i\mathrm{R}^+|+|ir^+|=1$, on obtient un système de quatre équations à quatre inconnues qui permet d'exprimer ces inconnues en fonction des constantes de vitesse et des pressions partielles des réactifs. Le calcul très complexe en raison de l'intervention de termes en carré $|\mathrm{H}^+|.|i\mathrm{R}^+|$ se simplifie si l'on

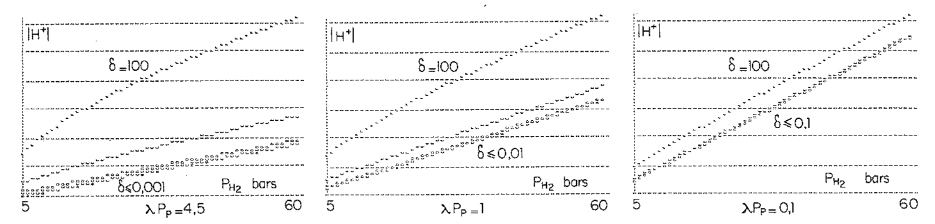


Fig. 4. — Variation de la fraction $|\mathrm{H}^+| = f(\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2})$ selon (V), (expression découlant du craquage bisite), pour un très large domaine de variation des paramètres cinétiques λ et δ.

considère que $|\mathrm{H}^+|$ est considérablement plus faible que $|i\mathrm{R}^+|$, en raison de la très forte affinité des oléfines pour les protons, et que $|\mathrm{R}^+|$ est beaucoup plus faible que $|i\mathrm{R}^+|$ en raison de la stabilité bien supérieure des carbocations ramifiées. La surface de la mordénite est ainsi essentiellement occupée par les carbocations $|i\mathrm{R}^+|$ et $|ir^+|$ et l'on a

(IV) $$|i\mathrm{R}^+|+|ir^+|=1.$$

La résolution du système (I) (II) (III) (IV) fournit alors

(V) $$\mathrm{H}^+ = \frac{1}{2\lambda k_c}\,\frac{\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}}{\mathrm{P}_\mathrm{P}}\left[\left(1-\lambda\frac{\mathrm{P}_\mathrm{P}}{\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}}\right)+\sqrt{\left(1-\lambda\frac{\mathrm{P}_\mathrm{P}}{\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}}\right)^2+4\frac{\lambda\delta\,\mathrm{P}_\mathrm{P}}{\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}}}\,\right]$$

avec

$$\lambda = \frac{k_\mathrm{P}\,\mathrm{K}_\mathrm{D}\,k_i}{(k'_{\mathrm{P}_i}+k_i)\,k_c} \qquad \text{et} \qquad \delta = -k'_p\left[k'_{\mathrm{P}_i}+\frac{k'_i\,k'_p}{(k'_\mathrm{P}+k_i)}\right].$$

Le calcul effectué pour un très large domaine de valeurs des paramètres constants λ et δ fournit les courbes de la figure 4 qui montrent qu'une loi d'augmentation sensiblement linéaire et très voisine de la loi expérimentale de variation de $|\mathrm{H}^+|$ avec $\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}$ est toujours observée. En fait, nous avons fait varier de façon logique les paramètres λ et δ. Pour les conditions expérimentales utilisées où $\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}$ varie de 5 à 55 bars à P_P = Cte, nous avons dû choisir des valeurs de $\lambda\,\mathrm{P}_\mathrm{P}$ inférieures à 5 afin que le terme $(1-\lambda\,\mathrm{P}_\mathrm{P}/\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2})$ ne devienne pas négatif. Pour chacune des valeurs de $\lambda\,\mathrm{P}_\mathrm{P}$ portées dans la figure, nous avons fait varier δ de façon à passer du cas où le terme $4\lambda\delta\,\mathrm{P}_\mathrm{P}/\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2}$ est négligeable devant $(1-\lambda\,\mathrm{P}_\mathrm{P}/\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2})$ jusqu'au cas inverse, de façon à couvrir tout le domaine possible des variations mathématiques de (V). La figure 4 montre que notre hypothèse rend parfaitement compte des faits expérimentaux. Il

est intéressant de dégager sa signification physique. L'influence de P_{H_2} s'exerce en diminuant la pression partielle des oléfmes, ce qui provoque la diminution du nombre de carbocations issus de ces oléfines et par voie de conséquence l'augmentation de $|H^+|$. Ainsi $|iR^+|$ passera par exemple de 0,55 à 0,45 et *surtout* $|H^+|$, tout en restant très faible, passera par exemple de 0,01 à 0,1. Dans l'expression de $v_{i\,craq} = k_c |iR^+| . |H^+|$ l'augmentation de $|H^+|$ l'emporte de loin sur la diminution de $|iR^+|$ d'où l'augmentation de la vitesse de craquage.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

(1) C. Portier, G. Thomas, J. F. Le Page et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 865.

(2) M. El Malki, *Thèse*, Paris, 1978.

(3) M. Guisnet, J. J. Garcia, J. J. Chevalier et R. Maurel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 291; A. Roumegous, *Thèse*, Paris, 1978.

(4) B. S. Greensfelder, H. H. Voge et G. M. Good, *Industrial Engineering Chem.*, 41, 1949, p. 2573; J. E. Germain, *Catalytic conversion of hydrocarbons*, Academic Press, 1969.

Institut français du Pétrole, Division Recherches chimiques de base,
Laboratoire de Catalyse, 1 *et* 4, *avenue de Bois-Préau,* 92502 *Rueil-Malmaison.*

MÉTALLURGIE. – *Hétérodiffusion, à dilution infinie, du manganèse dans le platine pur.* Note (*) de **Denis Ansel** et **Jean Debuigne,** présentée par M. Fernand Gallais.

La diffusion en volume du radiotraceur ^{54}Mn dans le platine pur est étudiée entre 750 et 950°C. Les coefficients de diffusion obéissent à la loi d'Arrhénius $D_v^* = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$ avec $D_0 = 7,3.10^{-7}$ cm^2.s^{-1} et $\Delta E = 1,26$ eV ($\simeq 120.10^3$ J/mole).

We have studied the volume diffusion of the Mn^{54} *radioactive tracer in pure platinum, between* 750 *and* 950°C. *Diffusion coefficients follow the Arrhenius relation* $D_v^* = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$ *with* $D_0 = 7,3 \times 10^{-7}$ cm^2.s^{-1} *and* $\Delta E = 1,26$ eV ($\simeq 120 \times 10^3$ J/mole).

Dans le cadre d'une étude métallurgique des alliages binaires de manganèse et de platine [(1), (2)], nous avons entrepris l'étude de la diffusion du radiotraceur ^{54}Mn dans les alliages riches en platine. Les données relatives à la diffusion du manganèse dans ces alliages étant inexistantes, nous avons commencé par l'étude de l'hétérodiffusion à dilution infinie du manganèse dans le platine pur.

Les profils de diffusion sont déterminés à partir de la mesure de l'activité spécifique de sectionnements successifs, parallèles à la surface de l'échantillon sur laquelle a été déposé l'isotope radioactif du manganèse. Nos échantillons étant polycristallins, l'influence de la diffusion aux joints de grains n'est pas négligeable. Celle-ci sera analysée dans une prochaine communication concernant la diffusion de ^{54}Mn dans la solution solide $MnPt_3$. Notre principale préoccupation est ici l'étude de la diffusion en volume D_v^* de ^{54}Mn dans le platine pur, à différentes températures. La détermination de l'énergie d'activation conduit à la proposition d'un mécanisme de diffusion.

Les échantillons de platine sont élaborés à partir de platine pur, par fusion au four à induction haute fréquence, sous argon purifié et en creuset d'alumine recristallisée. A partir des lingots ainsi obtenus, sont réalisés de petits cylindres, dont une section droite subit un polissage métallographique. Après recuit de normalisation sous ultra-vide ($P \simeq 10^{-6}$ Pa), permettant l'obtention de grains de taille moyenne 1 mm, le dépôt du radiotraceur sur la face polie est effectué par évaporation d'une goutte de solution contenant l'isotope ^{54}Mn. Les recuits de diffusion sont effectués sous argon purifié, dans un tube laboratoire en silice transparente. Après recuit de diffusion et élimination, par tournage, de la contamination éventuelle par diffusion superficielle, les abrasions successives sont effectuées sur une machine à meuler de précision, du type de celle réalisée par L. M. L. J. Leblans et M. L. Verheijke (3). L'épaisseur e et l'abscisse x des couches abrasées sont déterminées par pesée. L'activité des couches abrasées est mesurée à l'aide d'une chaîne de comptage γ : compteur puits à scintillations couplé à un analyseur de spectre multicanaux « S.E.I.N. modèle Spectrozoom SZ82 ».

Dans le cas de l'étude de la diffusion de radiotraceurs à dilution infinie, il est possible d'utiliser l'équation de Fick établie dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration (4) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_v^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Pour un dépôt infiniment mince d'isotope radioactif à la surface d'un échantillon semi-infini, c'est-à-dire d'épaisseur grande devant la profondeur de pénétration, en ne tenant

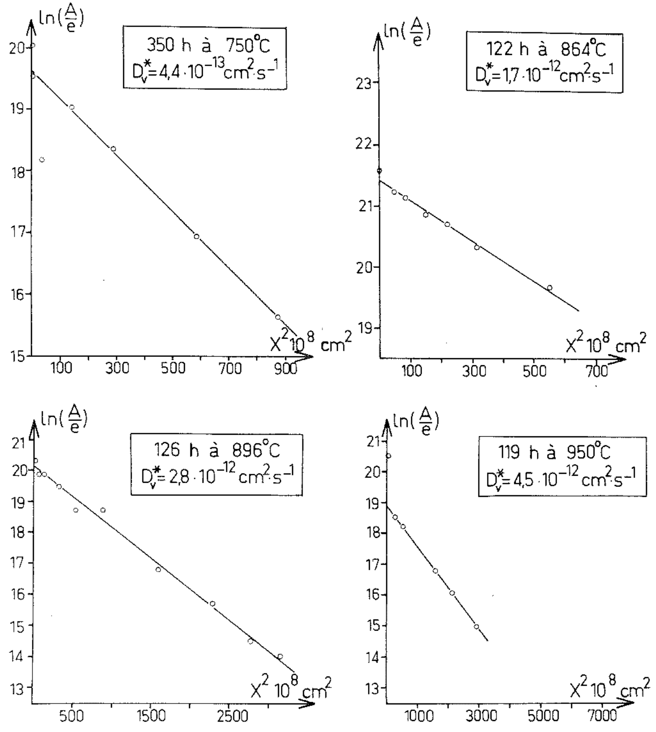


Fig. 1. – Diffusion de ^{54}Mn dans le platine. Activité spécifique

$$ln\left(\frac{A}{e}\right) = f(x^2).$$

compte que de la diffusion en volume, la solution de cette équation de Fick s'exprime par

$$c_{(x,t)} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D_v^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_v^* t}\right),$$

où $c_{(x,t)}$, concentration de radiotraceur à la distance x du dépôt après une diffusion de durée t; c_0, concentration superficielle initiale de radiotraceur; D_v^*, coefficient de diffusion en volume.

L'activité spécifique A/e étant proportionnelle à la concentration $c_{(x,t)}$, la courbe ln $(A/e) = f(x^2)$ est une droite dont la pente permet le calcul de D_v^*.

La figure 1 représente ces courbes obtenues lors de l'analyse des profils de diffusion du ^{54}Mn dans le platine à 750, 864, 896 et 950°C. Les pentes de ces droites sont déterminées par la méthode des moindres carrés et les valeurs de D_v^* obtenues reportées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

θ (°C)	$(10^4/T)$ (K^{-1})	D_v^* $(cm^2.s^{-1})$	θ (°C)	$(10^4/T)$ (K^{-1})	D_v^* $(cm^2.s^{-1})$
750...........	9,77	$4,4.10^{-13}$	896...........	8,55	$2,8.10^{-12}$
864...........	8,79	$1,7.10^{-12}$	950...........	8,17	$4,5.10^{-12}$

La linéarité de $\lg D_v^* = f(1/T)$ (*fig.* 2) implique que le coefficient de diffusion en volume de ^{54}Mn dans le platine obéit à la loi d'Arrhénius $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$. Les valeurs du facteur de fréquence D_0 ($7,3.10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$) et de l'énergie d'activation ΔE (1,26 eV) permettent d'avancer l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion par lacunes [4].

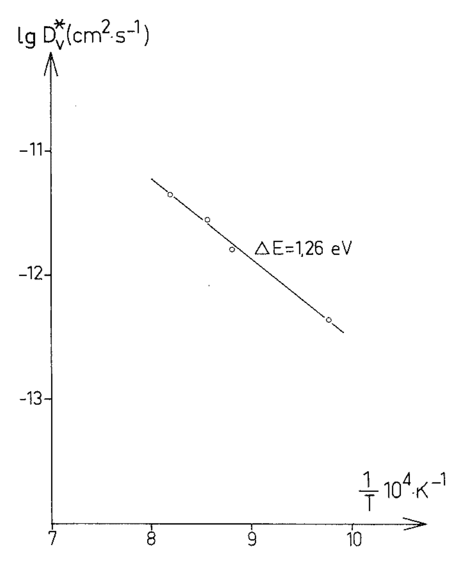


Fig. 2. — Influence de la température sur le coefficient de diffusion en volume D_v^*.

Aux très faibles pénétrations, il peut être observé un écart assez important entre la droite des moindres carrés et les points figuratifs de $\ln(A/e) = f(x^2)$. Ceci est visible, par exemple, sur le profil de diffusion à 750°C (*fig.* 1). K. Hoshino et coll. [5], lors de leur étude de la diffusion du ^{54}Mn dans le cuivre, ont observé un comportement analogue et l'ont attribué à une barrière de diffusion due à une légère oxydation du manganèse. L'oxygène se désorbant des parois du tube laboratoire en silice, lors des recuits de diffusion, peut être tenu comme responsable de cette oxydation. Nous retrouvons d'ailleurs ce phénomène, avec une amplitude un peu plus grande, dans l'étude, actuellement en cours, de la diffusion de ^{54}Mn dans les alliages Mn-Pt riches en platine.

Les coefficients d'hétérodiffusion du manganèse dans le platine sont très faibles; ces résultats appellent les remarques suivantes :

— les recuits d'homogénéisation des alliages manganèse-platine seront d'une durée très longue.

— l'extrapolation, aux températures considérées ici, des expressions du coefficient de diffusion du radiotraceur Pt* dans le platine obtenues par G. V. Kidson et coll. [6] et F. Gattaneo et coll. [7], montre que ce coefficient est très inférieur au coefficient d'hétérodiffusion du manganèse aux mêmes températures. Cette remarque apporte un argument en faveur d'une forte interaction impureté-lacune.

(*) Séance du 11 septembre 1978.

(1) D. ANSEL et J. DEBUIGNE, *J. Less-Common Metals,* 60, 1978, p. 151.
(2) D. ANSEL, *Thèse,* Rennes, 1978.
(3) L. M. L. J. LEBLANS et M. L. VERHEIJKE, *Rev. tech. Philips,* 25, n° 5/6, 1963/1964, p. 167.
(4) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La Diffusion dans les Solides,* P.U.F., 1966.
(5) K. HOSHINO, Y. IIJIMA et K. I. IRANO, *Met. Trans.* A, 8A, 1977, p. 469.
(6) G. V. KIDSON et R. ROSS, *Proc. 1st UNESCO Int. Conf. Radio-isotopes in Scientific Research,* 1958, p. 185.
(7) F. GATTANEO, E. GERMAGNOLI et F. GRASSO, *Phil. Mag.,* 7, 1962, p. 1373.

Laboratoire de Métallurgie et Physicochimie des Matériaux,
I.N.S.A., B.P. n° 14 A, 35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres vibrationnels des composés* $K_3(UO_2)_2F_7$-$2H_2O$ *et* $K_2(UO_2)_3F_8$-$4H_2O$. Note (*) de **Nguyen Quy Dao, Henry Brusset** et **Mohammed Knidiri,** présentée par M. Paul Bastien.

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des deux composés $K_3(UO_2)_2F_7$-$2H_2O$ et $K_2(UO_2)_3F_8$-$4H_2O$ ont été réalisés dans le domaine spectral compris entre 4 000-150 cm^{-1}. Leur attribution a été faite par comparaison avec les résultats obtenus sur les composés $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4), $M_4(UO_2)_2F_8$-$2H_2O$ (M = Rb, Cs), et $K_5(UO_2)_2F_9$.

The infrared and Raman spectra of $K_3(UO_2)_2F_7$-$2H_2O$ *and* $K_2(UO_2)_3F_8$-$4H_2O$ *were recorded form* 4 000 *to* 150 cm^{-1}. *The assignment of the bands was made by comparison with the results obtained from the* $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) $M_4(UO)_2F_8$-$2H_2O$ (M = Rb, Cs) *and* $K_5(UO_2)_2F_9$ *compounds.*

L'étude du spectre vibrationnel du composé $K_3(UO_2)_2F_7$-$2H_2O$ (I) n'a été que peu abordée. Seule la région du spectre d'absorption infrarouge correspondant aux fréquences de valence de l'ion uranyle a été étudiée ([1]). Le spectre de diffusion Raman de ce composé ainsi que les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman du composé $K_2(UO_2)_3F_8$-$4H_2O$ (II) n'ont pas encore fait l'objet d'études antérieures. Nous nous proposons d'exposer dans la présente Note les spectres vibrationnels de ces deux complexes en tenant compte d'une part de leurs structures cristallines et d'autre part des résultats déjà obtenus pour les composés $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) [([2]), ([5])], $K_5(UO_2)_2F_9$ ([6]) et $M_4(UO_2)_2F_8$-$2H_2O$ (M = Rb, Cs) [([7]), ([8])].

Les composés étudiés ont été préparés conformément aux méthodes déjà indiquées [([1]), ([8]), ([10])]. Les spectres vibrationnels ont été enregistrés en utilisant les techniques et les appareils précédemment décrits [([2]), ([3])].

SPECTRES VIBRATIONNELS DU COMPLEXE (I). — Ce composé cristallise dans le système monoclinique. La structure décrite par le groupe d'espace C_{2h}^2 est composée de chaînes d'ions complexes à deux modes de condensation (l'un par le sommet et l'autre par une arête du pentagone formant la base de la dipyramide pentagonale UO_2F_5), séparés par les cations K^+ et les molécules d'eau de cristallisation. Les résultats des spectres infrarouges et Raman sont portés dans les tableaux I et II. L'attribution des bandes de vibration de valence et de déformation de H_2O se fait sans difficulté grâce à une étude de deutériation. Les bandes de vibration de valence de l'eau sont assez larges, confirmant ainsi l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce composé. Les vibrations de l'ion complexe peuvent être attribuées par analogie avec celles des composés $M_2UO_2F_4$-H_2O ([7]). En effet, si l'on examine les spectres d'absorption infrarouge de ces composés et celui de (I), on peut voir une grande ressemblance entre ces trois spectres. On peut noter la même ressemblance pour les spectres de diffusion Raman des différents composés. Il nous a paru dès lors raisonnable de considérer que le maillon de la chaîne d'ions complexes est une double bipyramide pentagonale reliée par un double pont de fluor de formule $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]_\infty^{3-}$. Il faut remarquer toutefois que sur le spectre d'absorption infrarouge aussi bien que sur le spectre de diffusion Raman, plusieurs fréquences se trouvent dédoublées. Ce phénomène étant analogue à celui déjà observé pour l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ ([6]), il peut être considéré comme résultant de la condensation par un simple pont fluor de deux doubles bipyramides. Nous voyons donc que le spectre d'absorption infrarouge du composé (I) peut être considéré comme le résultat de deux modes de condensation d'ions $(UO_2)_2F_8^{4-}$ et $(UO_2)_2F_9^{5-}$. Contrairement au spectre

d'absorption infrarouge, le spectre de diffusion Raman ne nous permet pas d'observer nettement les mouvements de libration des molécules d'eau. On observe seulement un petit massif d'intensité très faible vers 600-550 cm^{-1} que nous attribuons à la libration dans le plan de H_2O. Les raies de vibration de l'ion complexe sont attribuées par analogies avec celles de l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_8^{4-}$. Les fréquences et la proposition d'attribution sont données sur le tableau I.

TABLEAU I

Fréquences d'absorption infrarouge des molécules d'eau dans le domaine 4 000-1 000 cm^{-1}

$K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O			$K_2(UO_2)_3F_8$-4 H_2O			Attribution
H_2O	D_2O		H_2O	D_2O	ν_H/ν_D	
3 578	2 645	1,35	3 646	2 690	1,35	$\nu^{as}_{H_2O(D_2O)}$
			3 580	2 640	1,36	
3 460	2 560	1,36	3 420	2 600	1,32	$\nu^{s}_{H_2O(D_2O)}$
–	–	–	3 150	2 360	1,33	$\nu_{OH...O}$ $\nu_{(OD...O)}$
–	–	–	2 360	1 760	1,32	Combinaison
1 660	1 220	1,36	1 630	1 200	1,36	
1 636	1 202	1,36	1 610	1 197	1,34	$\delta_{H_2O}(D_2O)$
1 620	1 190	1,36	–	–	–	
1 360	–	–	1 400	–	–	Combinaison
1 110	–	–	1 120	–	–	Combinaison

SPECTRES VIBRATIONNELS DU COMPLEXE (II). — Les résultats cristallographiques [9] montrent que ce composé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace C_{2v}^{16} et que sa structure est composée d'ions en feuillets ayant un motif trinucléaire, de cations K^+ et de molécules d'eau. Les résultats correspondant à la région des fréquences de vibration de valence et de déformation de H_2O sont résumés sur le tableau I. Dans la région 950-800 cm^{-1}, le spectre d'absorption infrarouge du composé (II) présente un doublet à 940, 915 cm^{-1} et un épaulement à 897 cm^{-1} caractérisant la vibration de valence antisymétrique des groupements uranyle. Il en est de même de la vibration de valence symétrique de l'ion uranyle qui apparaît également sur le spectre d'absorption infrarouge, et qui se présente également sous la forme d'un triplet. L'apparition de ce triplet résulterait de ce motif trinucléaire comportant trois groupements uranyle cristallographiquement indépendants et pour lesquels l'environnement dans le plan équatorial n'est pas identique. Dans la région comprise entre 800-400 cm^{-1}, il apparaît deux bandes à 656 et 525 cm^{-1} qui sont probablement dues aux librations de l'eau (tableau I). Dans la région des basses fréquences 400-150 cm^{-1}, on observe six bandes dues aux vibrations de l'ion complexe. On reconnaît les bandes à 380, 257, 194 et 180 cm^{-1} observées pour l'ion mononucléaire $UO_2F_5^{3-}$ et attribuables respectivement aux fréquences ν(U-F), $\delta(UO_2)$, δ(FUF) et δ(OUF). La bande située à 344 cm^{-1} résulterait probablement d'une vibration de valence antisymétrique d'un pont fluor de type UF_pU qui assure la liaison entre deux monomères.

Pour le spectre de diffusion Raman, on observe pour la vibration de valence symétrique de l'ion uranyle un triplet situé à 865, 858, 842 cm^{-1} tout comme pour le spectre infrarouge, tandis que la raie large et de faible intensité à 950 cm^{-1} est la fréquence de valence antisymétrique. La région des basses fréquences comprise entre 500-110 cm^{-1} présente des

TABLEAU II

Fréquences d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de composés dans le domaine 1 800-130 cm^{-1}

$K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O		$K_2(UO_2)_2F_8$-4 H_2O		
Spectre infrarouge	Spectre Raman	Spectre infrarouge	Spectre Raman	Attribution
1 730	–	–	–	$\nu^{as}_{UO_2} + \nu^{s}_{UO_2}$
925 895	909 –	940 915 897	950 – –	$\nu^{as}_{UO_2}$
840	840	860 852 845	865 856 850	$\nu^{s}_{UO_2}$
575	–	685	–	$\gamma^{rock}_{H_2O}$
485	–	525	–	$\nu_{U\text{-}F_p}$
441	437, 444	–	458	ν^s(U-F)
426	–	–	426	ν^{as}(U-F)
–	383 375	– –	374 –	$\nu^{s}_{U\text{-}F_p}$
370	–	380	–	$\nu_{U\text{-}F}$
–	–	344	–	$\nu_{U\text{-}F_p}$
–	328 321	– –	– –	$\nu_{U\text{-}F}$
310	–	–	338	$\nu_{U\text{-}F_p}$
273 260	– –	274 257	– –	δ_{UO_2}
–	267	–	278	δ_{OUF}
–	247	–	256	δ^{as}_{OUF}
235	–	–	233	δ_{FUF}
229	217	–	–	δ(U-F) hors du plan
209	–	194	–	δ(U-F) hors du plan
203	176	–	189 172	δ(U-F) dans le plan
166	–	180	–	δ_{OUF}
–	161	–	–	δ(U-F_p) hors du plan
–	140	–	138	Mode de réseau

massifs centrés à 458, 426, 374, 338, 298, 256 et 233 cm^{-1} et trois raies à 189, 172 et 138 cm^{-1}. La complexité du spectre de diffusion Raman et la largeur importante des raies observées dans cette région résultent de l'existence dans le composé (II) de diverses liaisons hydrogène dues à la fois aux molécules d'eau de cristallisation et à celles de l'eau de coordination et l'attribution des raies s'avère difficile. Le tableau II résume notre tentative d'attribution des différentes bandes observées. Cette attribution devra être confirmée par une étude de polarisation effectuée sur un monocristal et par l'analyse en coordonnées normales, travaux qui sont poursuivis actuellement au laboratoire.

(*) Séance du 5 juin 1978.

(1) V. I. SERGIENKO et R. L. DAVIDOVICH, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, 9, 1968, p. 71.
(2) NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Spectrochim. Acta*, 32 A, 1976, p. 481.
(3) H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Spectrochim. Acta*, 31 A, 1975, p. 1819.
(4) NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Spectrochim. Acta*, 32 A, 1976, p. 1113.
(5) H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO, M. KNIDIRI et M. JOUAN, *Spectroscopy Letters*, 7, 1974, p. 277.
(6) NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Spectrochim. Acta*, 31 A, 1975, p. 1829.
(7) H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Spectrochim. Acta*, 1977 (sous presse).
(8) M. KNIDIRI, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris-VI, 1974.
(9) NGUYEN QUY DAO et S. CHOUROU, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 879.
(10) S. CHOUROU, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris-VI, 1976.
(11) YU. N. MIKHAILOV, A. A. OUDOVENKO, V. G. KUZNETZOV et R. L. DAVIDOVICH, *Zh. Strukt. Khim.*, 13, 1972, p. 942.

N. Q. D. et H. B. : *Institut de Chimie, École centrale des Arts et Manufactures, Grande-Voie-des-Vignes*, 92290 *Châtenay-Malabry;*

M. K. : *Laboratoire de Spectroscopie infrarouge, Faculté des Sciences, avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les difficultés d'interprétation de spectres de RMN de systèmes arénobishomotroponiques.* Note (*) de **Bernard Hanquet** et **Roger Guilard,** transmise par M. Jean Tirouflet.

L'analyse des spectres de RMN protonique de systèmes arénobishomotroponiques a été effectuée à l'aide de marquage isotopique et d'un calcul itératif LAOCN3. La détermination de la nature *cis* ou *trans* des composés ne peut être établie définitivement par le seul examen critique des spectres de RMN.

The analysis of PMR spectra of arenobishomotroponic systems has been carried out by deuterium labelling and LAOCN3 *iterative calculation. The* cis *or* trans *configuration of the compounds cannot be established from these results.*

Dans une Note récente, nous avons relaté la synthèse de systèmes homotroponiques orthocondensés en position ββ' à un cycle thiophénique ([1]). Dans la présente Note nous nous proposons d'examiner la possibilité de déterminer la position relative des deux cycles à trois chaînons dans le cas du dérivé **1** déjà décrit ([1]), ainsi que dans celui des composés **2** ([2]) et du système **3** signalé par Sugimura ([3]).

$CO_2C_2H_5$ O $CO_2C_2H_5$ S R

1 R=H

(F 90°C)
2$_a$ R=H
2$_b$ R=D

(F 114°C)
3 R=H

Pour tous ces produits les ponts méthylène introduits peuvent se placer soit d'un même côté, soit de part et d'autre du plan moyen de la molécule (composés respectivement *cis* et *trans*).

Les spectres de RMN de ces quatre composés présentent des analogies évidentes et en particulier :

— les signaux de résonance d'un groupe carboxylate d'éthyle se présentent toujours sous la forme d'un système ABX_3 :

C O C CH_{X_3} O H_A H_B

La non-équivalence magnétique des protons méthyléniques H_A et H_B d'un groupe ester a déjà été signalée dans de nombreux cas [([4]), ([5])]; cependant l'observation de l'anisochronie de protons diastéréotopes n'est pas toujours la règle. Ainsi, dans le cas des dérivés monohomotroponiques **4** et **5** cette différence de glissement chimique n'apparaît pas lorsque le solvant utilisé est le deutériochloroforme; en revanche, cette inéquivalence se manifeste lorsque l'échantillon est dissous dans l'hexadeutériobenzène. La possibilité d'observation de

TABLEAU

Caractéristiques RMN des arénobishomotropones

Protons δ ($CDCl_3$) (parties par million)/TMS

Composé	Cyclopropaniques H_a	H_b	H_c	$H_{a'}$	$H_{b'}$	$H_{c'}$	Des groupes ester H_d	H_e	H_f	$H_{d'}$	$H_{e'}$	$H_{f'}$
1	3,01 dd	1,76 dd	1,93 dd	3,01 dd	1,76 dd	1,93 dd	4,32 qd	4,24 qd	1,31 t	4,32 qd	4,24 qd	1,31 t
2 *a*	2,95 dd	1,76 dd	1,98 dd	2,97 dd	1,76 dd	1,90 dd	4,32 qd	4,24 qd	1,32 t	4,31 qd	4,23 qd	1,32 t
2 *b*	2,96 dd	1,76 dd	1,98 dd	–	1,77 d	1,91 d	4,32 qd	4,24 qd	1,32 t	4,31 qd	4,23 qd	1,32 t
3	2,79 dd	1,58 dd	1,78 dd	2,79 dd	1,58 dd	1,78 dd	4,33 qd	4,25 qd	1,32 t	4,33 qd	4,25 qd	1,32 t

Constantes de couplage (Hz)

Composé	Des protons cyclopropaniques J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}	$J_{a'b'}$	$J_{a'c'}$	$J_{b'c'}$	Des protons des groupes ester J_{de}	J_{df} = J_{ef}	$J_{d'e'}$	$J_{d'f'}$ = $J_{e'f'}$
1	9,22	7,10	−5,02	9,22	7,10	−5,02	−10,70	7,07	−10,70	7,07
2 *a*	9,21	7,23	−5,00	9,35	7,07	−5,07	−11,00	7,07	−10,84	7,09
2 *b*	9,32	7,25	−5,07	–	–	−4,95	−11,00	7,07	−10,84	7,09
3	9,52	7,19	−5,06	9,52	7,19	−5,06	−10,86	7,14	−10,86	7,14

d, doublet; dd, doublet dédoublé; t, triplet; qd, quadruplet dédoublé.

Les spectres de **1** et **3** ont été enregistrés sur un appareil « Jeol FX-100 » (100 MHz); ceux des composés **2** *a* et **2** *b* l'ont été sur un appareil « Caméca » (250 MHz).

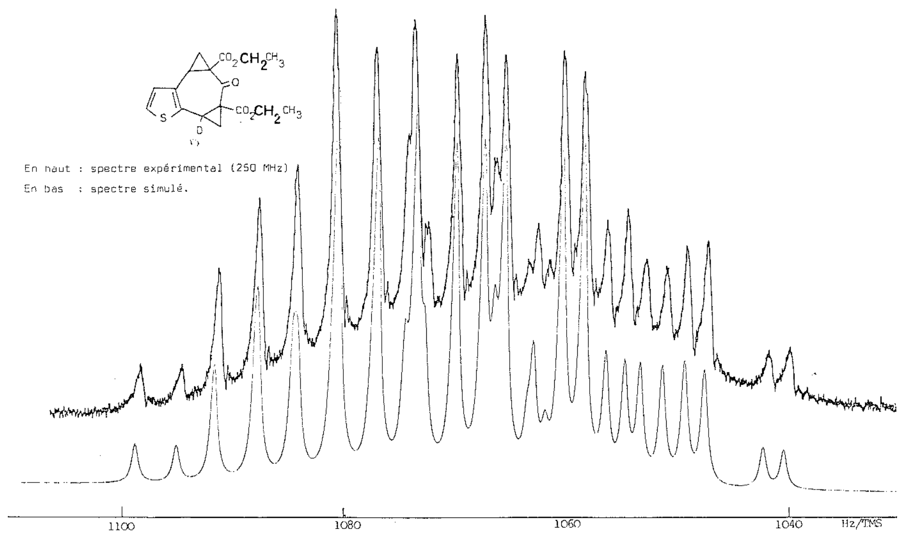


Fig. 1 (*a*). — Protons méthyléniques des groupes ester

la non-équivalence magnétique de protons diastéréotopes a déjà été reliée à l'effet de solvant [6].

S — $CO_2CH_2CH_3$ — O — $CO_2C_2H_5$

($É_{0,05}$ 190°C)

4

$CO_2CH_2CH_3$ — O — $CO_2C_2H_5$

(F 80°C) [8]

5

— pour tout motif cyclopropanique on observe un système ABX :

H_A H_B H_X $CO_2C_2H_5$

la nature *exo* du proton H_A et celle *endo* du proton H_B est déduite de la comparaison des grandeurs relatives des constantes de couplage : J_{cis} ($9,2 \leqq J_{H_AH_X} \leqq 9,6$ Hz) est toujours supérieure à J_{trans} ($7,1 \leqq J_{H_BH_X} \leqq 7,3$ Hz); la formule de Karplus est bien vérifiée en série cyclopropanique. Il s'ensuit que le proton *exo* est toujours le plus blindé.

Examinons successivement les caractéristiques spécifiques des arénobishomotropones étudiées et envisageons tout d'abord les dérivés **1** et **3** qui présentent la « symétrie » la plus élevée. Dans les deux cas, les deux motifs cyclopropaniques sont magnétiquement équivalents et les protons des groupes ester sont énantiotopes (*voir* valeurs tableau). Cette équivalence conduit à supposer que vraisemblablement les deux cycles à trois chaînons sont en configuration *cis* ainsi que le propose Sugimura pour le dérivé **3** qu'il a obtenu. Nous

avons cependant cherché à vérifier tant par voie chimique ([1]) que par étude aux rayons X la validité de ces conclusions. Les résultats ([7]) ont montré que les composés **1** et **3** présentent une configuration *trans*.

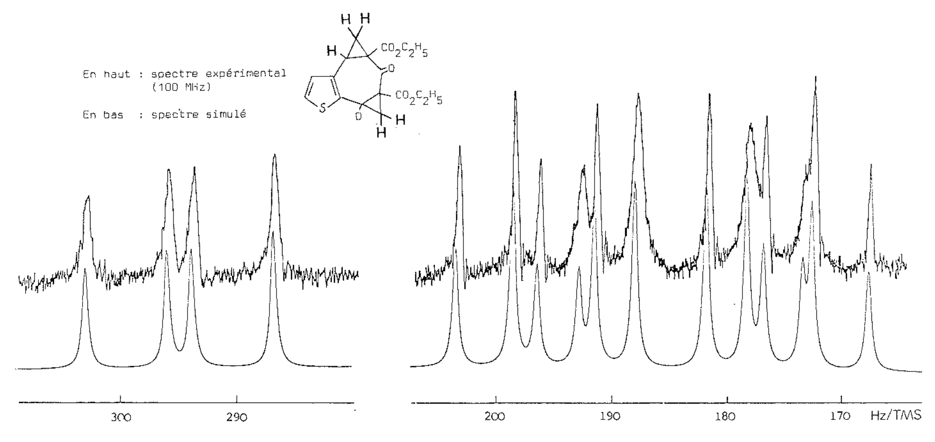


Fig. 1 (*b*). — Protons cyclopropaniques

Dans le cas des dérivés **2** l'asymétrie due à la position de l'hétéroatome induit une non-équivalence des deux motifs cyclopropaniques et des groupes ester. L'attribution des signaux de résonance des cycles à trois chaînons a été faite par examen comparatif des spectres du dérivé **2** *a* (R = H) et de son homologue deutérié **2** *b* (R = D) ([2]). Ainsi qu'il apparaît sur le tableau, les caractéristiques RMN sont comparables à celles des composés **1** et **3**. La figure reproduit le spectre expérimental et le spectre simulé ([9]) de **2** *a*. Seule une étude par rayons X a pu montrer que les composés **2** présentent une structure *trans*.

De cette étude préliminaire il semble possible de dégager les deux remarques suivantes :

— la nature *cis* ou *trans* d'arénobishomotropones ne peut être déduite uniquement de l'examen du spectre de RMN protonique en raison de l'équivalence accidentelle des protons cyclopropaniques dans la structure *trans*;

— l'asymétrie intrinsèque induite par un système moléculaire au niveau des protons méthyléniques d'un groupe carboxylate d'éthyle n'est pas toujours observable pour ce type de composés.

(*) Séance du 16 octobre 1978.

([1]) B. Hanquet, R. Guilard et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 571.
([2]) B. Hanquet et R. Guilard, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([3]) Y. Sugimura, N. Soma et Y. Kishida, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 91.
([4]) G. E. Hall, D. Hugues, D. Rae et A. P. Rhodes, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 241.
([5]) R. Balasubramanian et M. V. George, *Tetrahedron*, 1973, p. 2395.
([6]) W. B. Jennings, *Chem. Rev.*, 75, 1975, p. 307.
([7]) Y. Dusausoy, J. Protas, B. Hanquet et R. Guilard, *Acta Cryst.* (à paraître).
([8]) Le composé **4** obtenu conjointement avec **3** n'est pas signalé par Sugimura ([3]).
([9]) Le spectre simulé a été calculé à l'aide du programme LAOCN3 (S. M. Castellano et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 1964, p. 3863) et le tracé a été obtenu avec une largeur à mi-hauteur de 0,6 Hz.

Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C.N.R.S., U.E.R., M.I.P.C.,
Faculté des Sciences « Gabriel », 6, boulevard Gabriel, 21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la préparation et les propriétés physico-chimiques de quelques phosphoramides voisins de l'hexaméthylphosphotriamide* (HMPT). Note (*) de **Théophile Yvernault, Germaine Yvernault** et **Jean-Claude Bollinger,** présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons la préparation des 9 phosphoramides dans lesquels les NMe_2 du HMPT sont remplacés par des groupements NHEt, NEt_2 ou N◻, et nous indiquons une méthode de purification mise au point en vue de mesures physicochimiques. Les premiers résultats des mesures de densité, constante diélectrique, moment dipolaire et basicité (RMN de $CHCl_3$) sont comparés.

The preparation of 9 *phosphoramides is described, differing from* HMPT *by replacement of* NMe_2 *groups by* NHEt, NEt_2 *or* N◻ *ones. An original technique of purification, specially suited for physico-chemical measurements, is devised; first results are compared, particularly density, dielectric constant, dipole moment and basicity* ($CHCl_3$ NMR).

Le HMPT doit dans une large mesure ses remarquables propriétés comme solvant à sa constante diélectrique, son moment dipolaire et sa basicité. Il est intéressant d'examiner comment évoluent ces grandeurs et diverses autres propriétés physiques pour des corps très voisins.

Dans ce but, nous avons préparé les phosphoramides dans lesquels les NMe_2 du HMPT sont remplacés par des groupements N◻, NEt_2 ou NHEt.

Nous indiquons ici les méthodes de préparation et de purification adoptées, ainsi que les premiers résultats de mesures physiques.

PRÉPARATION. — Ils ont été obtenus par action de l'amine secondaire ou primaire appropriée sur $POCl_3$ ou sur les phosphoramides chlorés suivants pour lesquels nous indiquons les préparations (1) :

$OPCl(NMe_2)_2$: échange de NMe_2 entre $OPCl_3$ et HMPT (2);

$OPCl_2(NMe_2)$: action de $OPCl_3$ sur $HNMe_2$, HCl (3);

$OPCl(NEt_2)_2$: $OPCl_3 + 4\,Et_2NH$, dilués dans le benzène sec, mélangés lentement à 0°C et maintenus 48 h à température ambiante. On distille après séparation du chlorhydrate solide et évaporation du solvant :

$$É_{13}\ 146°C; \quad É_{0,3}\ 101°C\ (^4);$$

$OPCl_2(NEt_2)$: $OPCl_3 + 1{,}7\,Et_2NH$, traités selon la même technique :

$$É_{14}\ 102\text{-}103°C; \quad É_{12}\ 104°C\ (^4).$$

Dans les produits obtenus, il reste un peu de l'autre dérivé chloré et pour les deux premiers un peu de HMPT. Par contre $OP(NEt_2)_3$ ne se forme pratiquement pas dans ces conditions (*vide infra*). On contrôle ces impuretés par chromatographie en phase gazeuse (Carbowax 20 M) après avoir remplacé les —Cl par des —OEt pour éviter l'attaque de la phase stationnaire par le composé chloré : quelques gouttes de produit sont portées à l'ébullition dans EtOH + Na, puis on neutralise par l'acide acétique et décante.

Les phosphoramides ont été obtenus par une technique classique (5). Par exemple, pour préparer **5** :

$$OPCl_2(NMe_2) + 2\,HN◻ + 2\,NEt_3 \rightarrow OP(NMe_2)(N◻)_2 + 2\,NEt_3,\ HCl,$$

à 175 g de triéthylamine et 125 g de pyrrolidine dissous dans 800 cm³ de benzène, maintenus à 0°C et agités, on ajoute goutte à goutte 122 g de dichlorophosphoramide dissous dans 800 cm³ de benzène. Après la fin de l'addition on maintient à la température ambiante, une journée dans ce cas ou plusieurs jours (à l'ébullition si nécessaire) pour les réactions plus lentes.

La triéthylamine a été remplacée par l'amine lorsque celle-ci est meilleur marché.

Le chlorhydrate précipite. Après filtration et évaporation du solvant, on fait subir la purification par la soude indiquée plus loin et on distille sous faible pression. On obtient 135 g de **5** contenant environ 2 % d'impuretés (dérivés **4** et **6**).

Les préparations de **1**, **8** et **9** ont nécessité des traitements particuliers. Le triéthylphosphoramide **1** est insoluble dans le benzène et précipite avec le chlorhydrate : on traite le mélange solide par un excès de soude aqueuse pour décomposer le chlorhydrate et on extrait au chloroforme. Le rendement s'abaisse à 60 %, en partie sans doute à cause de réactions de polycondensation. Cependant pour **2** le rendement a été de 95 % avec un mélange maintenu deux semaines à la température ambiante, bien que la polycondensation soit également possible.

La préparation de **8** et **9** est gênée par la très faible réactivité de $OPCl(NEt_2)_2$ [6]. Pour **8** on a réduit le volume de benzène de moitié et chauffé 3 jours à reflux. Il a fallu en outre faire subir au produit le traitement particulier d'élimination de Cl^- indiqué plus loin. Rendement : 58 % après purification.

Dans les mêmes conditions le rendement en HEPT **9** est négligeable après plusieurs jours de reflux. Ce corps peut être obtenu par oxydation de $P(NEt_2)_3$ [7]. Nous l'avons préparé à partir de $OPCl(NEt_2)_2$ à l'autoclave [8] (50 g + 50 cm³ de $HNEt_2$ à 160°C pendant 4 h), Rdt 50 %.

Purification. — Les premiers échantillons distillaient difficilement, avec émission de fumées blanches [1], et ils ne permettaient pas de faire des mesures correctes de constante diélectrique parce qu'ils étaient trop conducteurs : cela provenait surtout de la présence de chlorhydrates d'amines. Ozari et Jagur-Grodzinski ont purifié par passage sur alumine [9]; nous avons préféré la méthode suivante : on maintient au moins une heure à 60°C à l'évaporateur rotatif en présence de soude saturée (19 M), puis on distille la phase organique. Si la séparation des phases est difficile, on dilue dans l'eau et extrait au chloroforme; on contrôle l'élimination de Cl^- par $AgNO_3$ acide. Le produit purifié distille sans fumées blanches. Nous ne retenons que les échantillons de résistivité supérieure à 10^6 Ω.cm.

Dans le cas de **8** cette opération n'a pas suffi, le produit distillé donnait lieu à une précipitation progressive par $AgNO_3$ acide. Cela provient sans doute de la présence de chlorures divers, en particulier $OPCl(NEt_2)_2$ difficilement décomposé en milieu basique, qui sont partiellement entraînés à la distillation et décomposés. On a éliminé ces impuretés par $AgNO_3$ en solution aqueuse acide puis précipitation par la soude et extraction au chloroforme. La résistivité du produit distillé passe de 10^5 à 10^7 Ω.cm.

Au cours de la préparation et de la purification de **8** et **9** il se forme un peu de composé $É_{0,6}$ 156°C vraisemblablement pyro $(Et_2N)_2P(O)OP(O)(NEt_2)_2$, qui se retrouve à l'état de trace dans les produits distillés.

Propriétés (*voir* tableau). — Les densités (densimètre automatique « Sodev 02D »), les indices de réfraction (réfractomètre d'Abbe) et les constantes diélectriques (pont de capacité automatique « Hewlett-Packard 4270 A », équipé d'une cellule type « CS601 Férisol ») sont mesurés à 25 ± 0,02°C. Les moments dipolaires sont obtenus après extrapolation à dilution infinie dans le cyclohexane selon [10].

Seuls **1**, **2**, **3** et **6** cristallisent facilement (F 58; 36; 38; 14°C, respectivement).

Les ε et les μ s'écartent en général assez peu de ceux du HMPT. Les résultats pour **4**, **5** et **6** sont assez différents de ceux qui avaient été indiqués [11] (μ_∞ benzène : **4** = 4,77; **5** = 5,27; **6** = 5,52); cela provenait peut-être d'une purification insuffisante. A signaler pour **2**, le très grand écart entre le μ^∞ (3,05 D) et la valeur calculée selon Onsager à partir de ε du liquide pur surfondu (7,69 D), ce qui confirme une très forte association par liaisons hydrogène.

TABLEAU

Propriétés physiques des phosphoramides

N°	Produit	É°C/Torr	ρ_4^{25} (g/ml)	n_D^{25}	ε_{25}	μ_∞ (a) D	Δδ ($CHCl_3$) (c) (10^{-6})
1.	OP $(NHEt)_3$	134/0,5	–	–	–	–	0,43 (d)
2.	OP $(NHEt)_2$ (NMe_2)	126/0,5	$1{,}026_5$ (e)	1,460 8 (e)	60,29 (e)	3,05 (e)	0,32 (d)
3.	OP (NHEt) $(NMe_2)_2$	110/1	–	–	–	–	0,68 (d)
HMPT	OP $(NMe_2)_3$	87,5/5	$1{,}019_6$	1,456 3	29,75	4,19	1,83; [1,02 (d)]
4.	OP $(NMe_2)_2$ (N▢)	110/0,8	$1{,}057_2$	1,478 0	25,52	4,20	1,88
5.	OP (NMe_2) $(N▢)_2$	126/0,8	$1{,}088_9$	1,496 1	23,10	4,20	1,92
6.	OP $(N▢)_3$	143/0,5	$1{,}115_3$	1,511 5	21,49	4,35 (b)	1,97
7.	OP $(N▢)_2$ (NEt_2)	137/0,6	$1{,}059_4$	1,491 4	20,54	4,13	1,93
8.	OP (N▢) $(NEt_2)_2$	111/0,5	$1{,}009_4$	1,475 9	19,84	3,94	1,85
9.	OP $(NEt_2)_3$	100/0,5	$0{,}965_5$	1,461 5	19,67	3,49	1,87

(a) Sauf indication contraire : à dilution infinie dans le cyclohexane. (b) Dans le benzène. (c) Sauf indication contraire : 10 μl $CHCl_3$ dans 0,4 ml de phosphoramide. (d) 10 μl $CHCl_3$ dans 0,1 g de phosphoramide + 0,4 ml CCl_4. (e) Surfondu.

La basicité, déterminée par la variation Δδ (10^{-6}) du déplacement chimique du proton de $CHCl_3$ en présence d'un excès de phosphoramide, est nettement plus faible que celle de HMPT pour **1**, **2** et **3** en raison des hydrogènes mobiles; pour les autres elle en diffère assez peu alors que la basicité mesurée par le nombre donneur de Gutmann serait d'après [11] beaucoup plus élevée pour **5** et **6** (HMPT : 38,8; **4** = 38,0; **5** = 45,4; **6** = 47,2).

Nous nous proposons de contrôler ces derniers résultats et de mettre en œuvre d'autres critères d'acido-basicité pour ces différents composés.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

(1) P. Savignac, T. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 35.
(2) P. Lester, U.S. Pat. 2, 678, 335 (11 mai 1954); *Chem. Abstr.*, 49, 1955, 6300 g.
(3) J. E. Gardiner et B. A. Kilby, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1769.
(4) Y. Coustures, M. C. Labarre et M. F. Bruniquel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 926.
(5) H. Bestian, *Ann.*, 566, 1950, p. 210.
(6) Y. Coustures, *Thèse de 3e Cycle*, Toulouse, 1972.
(7) C. Stuebe et H. P. Lankelma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 976.
(8) A. Michaelis, *Ann.*, 326, 1903, p. 199.
(9) J. Jagur-Grodzinski, Communication personnelle, avril 1976.
(10) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(11) Y. Ozari et J. Jagur-Grodzinski, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1974, p. 295.

Laboratoire de Chimie générale et analytique, U.E.R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas*, 87060 *Limoges Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la configuration moléculaire du ferrocène* $Fe(C_5H_5)_2$ *dans sa phase ordonnée à* 130 K. Note (*) de **Gérard Clec'h, Gilbert Calvarin, Jean François Bérar** et **Daniel André,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les premiers résultats obtenus sur la structure du ferrocène à 130 K, dans l'approximation d'une maille triclinique faces centrées, montrent que la configuration des molécules est caractérisée par un décalage angulaire de 10° entre les deux cycles (C_5H_5).

The ordered phase structure of ferrocene $Fe(C_5H_5)_2$ *has been recorded at* 130 K. *Refinements have been made using the rigid body method. In a triclinic face-centred lattice approximation, the preliminary results show the ferrocene molecular configuration is characterized by an angle of* 10° *between the* C_5H_5 *cyclopentadienyl ring orientations.*

Comme nous l'avons déjà signalé dans une Note précédente [1], la maille du ferrocène est, au-dessous de 164 K, triclinique et son volume est octuple de celui de la maille monoclinique à 295 K.

Nous avons enregistré la structure de la phase ordonnée du ferrocène à 130 K, sur un diffractomètre 4 cercles « Syntex » $P\,2_1$ équipé d'un système de réfrigération du monocristal par jet gazeux [2], au Laboratoire de Physicochimie structurale de l'Université Paris-XII.

Les paramètres de la maille triclinique, déterminés à 130 K, sont les suivants :

$$a = 20{,}97\ (4)\ \text{Å}, \qquad \alpha = 90°5\ (0°1),$$
$$b = 15{,}00\ (3)\ \text{Å}, \qquad \beta = 120°1\ (0°1),$$
$$c = 11{,}51\ (2)\ \text{Å}, \qquad \gamma = 89°4\ (0°1),$$
$$Z = 16, \qquad \text{G.S.S. : } P\,1 \text{ ou } P\,\bar{1}.$$

Sur plus de 4 000 réflexions enregistrées, il n'y en a que 1 215 qui ont une intensité supérieure à 2 σ. Les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées car elles sont négligeables, le monocristal étant de petite taille.

TABLEAU I

Nombre de réflexions et valeur moyenne $\langle F_0 \rangle$ *des facteurs de structure en fonction de la parité des indices de Miller* (P = pair, I = impair).

Parité / F_0	PPP	III	PPI	PIP	IPP	IIP	IPI	PII
$11 < F_0 < 17$	40	59	30	33	39	56	51	37
$17 < F_0 < 25$	29	78	3	1	0	4	10	0
$25 < F_0$	416	316	1	0	0	3	9	0
$\langle F_0 \rangle$	129,7	39,7	13,2	12,8	12,8	14,3	17,4	13,1

Nous avons classé les valeurs des 1 215 facteurs de structure observés F_0 en fonction de la parité de leurs indices de Miller $h\,k\,l$. L'analyse des résultats (*cf.* tableau I) montre qu'en toute rigueur il n'y a pas d'extinctions systématiques, la maille de surstructure du ferrocène à 130 K est donc bien octuple. Cependant, on peut remarquer que seules les réflexions du type PPP et III (938 sur 1 215) ont une valeur moyenne $\langle F_0 \rangle$ notable, l'empilement de la structure ordonnée du ferrocène est donc très proche de celui d'une maille triclinique à faces centrées.

Dans l'hypothèse où le groupe spatial de symétrie de la phase ordonnée du ferrocène est $P\bar{1}$, la résolution de la structure requiert la détermination de la configuration, l'orientation et la position dans la maille de 8 molécules indépendantes. Compte tenu de la très faible intensité de la plupart des taches de surstructure, nous avons dans une première étape résolu la structure dans l'hypothèse d'une maille triclinique à faces centrées et, dans ce cas, il n'y a que 2 molécules indépendantes dans l'unité asymétrique.

TABLEAU II

Orientation et position moyennes des deux molécules de ferrocène dans une maille triclinique à faces centrées.

Molécule 1		Molécule 2	
$\theta_1 = -65,5$ (0,6)	$U_1 = 0,2578$ (3)	$\theta_1 = 117,5$ (0,6)	$U_1 = 0,4985$ (3)
$\theta_2 = -3,8$ (0,4)	$U_2 = -0,0002$ (3)	$\theta_2 = 3,0$ (0,4)	$U_2 = -0,2553$ (3)
$\theta_3 = 46,0$ (0,4)	$U_3 = 0,0072$ (5)	$\theta_3 = 134,1$ (0,4)	$U_3 = -0,0026$ (5)

Facteurs d'agitation thermique isotrope :

B (Fer) = 1,05 Å^2,
B (carbone et hydrogène) = 2,36 Å^2.

Facteur résiduel R = 0,147.
Facteur résiduel pondéré $R_w = 0,181$.

Les affinements ont été effectués en matrice pleine avec une pondération unité à l'aide du programme Orion [3] qui permet de travailler en bloc rigide. Les paramètres variables sont alors les trois coordonnées U_1, U_2, U_3 de translation du groupe rigide et les angles θ_1, θ_2 et θ_3 définissant l'orientation du groupe rigide dans le réseau cristallin [3]. Dans le cas du ferrocène, l'angle θ_1 caractérise l'orientation de la molécule autour de son axe C_5.

Pour déterminer la configuration des deux molécules dans l'unité asymétrique, nous avons effectué un premier affinement en considérant chaque cycle (C_5H_5) comme un bloc rigide et les atomes de fer comme atomes indépendants. De plus nous avons opéré avec une maille triclinique simple « pseudo-désordonnée » dans laquelle chacun des deux sites est occupé par deux molécules, ayant un taux d'occupation de 1/2, déduites par le centre d'inversion du site. Ceci présente l'avantage de n'utiliser, lors de l'affinement, que les réflexions PPP qui ont une intensité moyenne importante. Les résultats obtenus conduisent à une valeur $\varphi = 10°$ entre les orientations des deux cycles pour chacune des deux molécules.

Les affinements suivants ont été effectués à partir des 938 réflexions du type PPP et III, avec une maille triclinique octuple à faces centrées. A partir des résultats précédents, en particulier en fixant la configuration des deux molécules indépendantes ($\varphi = 10°$), nous avons effectué un premier affinement en maintenant ces deux molécules rigides. Les orientations et les positions obtenues pour ces deux molécules sont données dans le tableau II. Afin de vérifier la configuration des deux molécules, nous avons effectué un second affinement en décomposant chaque molécule en deux blocs rigides (les deux cycles C_5H_5) et un atome de fer indépendants. Les résultats sont donnés dans le tableau III. Il est remarquable de constater que la libération de paramètres d'affinement supplémentaires laisse les deux molécules bien formées, les atomes de fer restant situés au centre de gravité de leur molécule respective. La configuration des deux molécules est déterminée par la valeur $\varphi = \Delta\theta_1$, qui vaut 10° pour la première molécule et 10°9 pour la deuxième.

TABLEAU III

Résultats obtenus à partir de 4 cycles (C_5H_5) rigides et de deux atomes de fer indépendants.

(Les coordonnées U_1, U_2 et U_3 représentent ici les coordonnées d'un atome de fer fictif lié au cycle C_5H_5).

Molécule 1		Molécule 2	
Cycle 1 :		*Cycle 1 :*	
$\theta_1 = -65,3$ (0,8)	$U_1 = 0,258$ (2)	$\theta_1 = 117,0$ (0,9)	$U_1 = 0,496$ (2)
$\theta_2 = -4,4$ (1,1)	$U_2 = -0,004$ (2)	$\theta_2 = 2,8$ (1,1)	$U_2 = -0,258$ (2)
$\theta_3 = 48,1$ (1,1)	$U_3 = 0,005$ (4)	$\theta_3 = 132,2$ (1,1)	$U_3 = -0,004$ (3)
Cycle 2 :		*Cycle 2 :*	
$\theta_1 = -55,3$ (0,8)	$U_1 = 0,257$ (2)	$\theta_1 = 127,9$ (0,8)	$U_1 = 0,499$ (2)
$\theta_2 = -4,6$ (1,1)	$U_2 = 0,001$ (2)	$\theta_2 = 3,3$ (1,1)	$U_2 = -0,254$ (2)
$\theta_3 = 47,3$ (1,1)	$U_3 = 0,011$ (4)	$\theta_3 = 133,6$ (1,1)	$U_3 = -0,004$ (4)
Fer :		*Fer :*	
$X = 0,2578$ (4)		$X = 0,4986$ (4)	
$Y = -0,0001$ (3)		$Y = -0,2555$ (3)	
$Z = 0,0071$ (5)		$Z = -0,0024$ (5)	

Facteurs d'agitation thermique isotrope :

B (Fer) = 1,06 Å²,

B (Carbone et hydrogène) = 2,35 Å².

Facteur résiduel R = 0,146.

Facteur résiduel pondéré $R_w = 0,180$.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux de P. Seiler et J. D. Dunitz [4] qui trouvent une configuration $\varphi = 9°$ pour les molécules dans une maille triclinique à faces centrées.

Dans l'approximation que nous avons faite, chacune des deux molécules représente en fait la moyenne de quatre molécules qui seraient indépendantes dans une maille triclinique primitive. Ceci peut expliquer d'une part le facteur résiduel élevé (R = 0,146) et d'autre part la valeur anormalement faible (~ 2,10 Å) de quelques distances intermoléculaires H...H.

Les affinements dans une maille triclinique primitive, avec 8 molécules indépendantes dans l'unité asymétrique, sont en cours actuellement et les résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(¹) G. Clec'h, G. Calvarin, J. F. Bérar et R. Kahn, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 315.

(²) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695-699.

(³) D. André, M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 2371-2380.

(⁴) P. Seiler et J. D. Dunitz, *A New Interpretation of the Disordered Crystal Structure of Ferrocene* Communication personnelle (à paraître).

G.C., G. C. et J. F. B. :
Laboratoire de Chimie-Physique du Solide,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grandes-Voie-des-Vignes, 92290 *Châtenay Malabry.*

D. A. : *Laboratoire de Physicochimie structurale,*
Université-Paris-XII, 94000 *Créteil.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés acides et complexantes de l'acide violurique.*

Note (*) de **Naseem Delannoy, Albert Delannoy, Jean Hennion** et **Jacques Nicole,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'acide violurique est un triacide faible dont les trois acidités sont bien séparées. La potentiométrie, la spectrophotométrie ultraviolette et visible et la conductimétrie, sont utilisées pour leur détermination.

Nous avons isolé le sel monosodique et étudié quelques-unes de ses propriétés physicochimiques.

Avec les ions Cu^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+}, l'acide violurique donne des complexes mononucléaires contenant respectivement un et deux ions $C_4H_2N_3O_4^-$ par ion métallique, dont les constantes de stabilité ont été déterminées. Seul le diviolurate cuivrique a pu être isolé et étudié par spectrophotométrie infrarouge et analyse thermogravimétrique.

Avec les ions Fe^{2+}, nous avons mis en évidence le complexe mononucléaire triviolurate ferreux dont la constante de stabilité a été déterminée par spectrophotométrie visible et par potentiométrie.

Violuric acid is a weak triacid whose three acidities are quite distinct. Potentiometry, visible and ultraviolet spectrophotometry and conductimetry are used to determine them.

We isolated monosodic salt and studied a few physico-chemical properties.

With Cu^{2+}, Ni^{2+} *and* Co^{2+} *ions, violuric acid gives out mononuclear complexes with respectively one or two* $C_4H_2N_3O_4^-$ *ions per metallic ion, whose stability constants were determined. Cupric diviolurate alone was isolated and studied thanks to infrared spectrophotometry and thermogravimetric analysis.*

With Fe^{2+} *ions, we brought out a ferrous triviolurate mononuclear complex whose stability constant was determined with the aid of visible spectrophotometry and potentiometry.*

Dans le cadre général de nos travaux sur les composés de la pyrimidine, nous avons étudié les propriétés acides et complexantes de l'acide violurique $C_4H_3N_3O_4$. Bien que connu depuis de nombreuses années ([1]), ses propriétés n'ont, jusqu'à présent, fait l'objet que de résultats fragmentaires et souvent contradictoires [([2]) à ([4])], malgré son utilisation en complexométrie ([5]).

I. ACIDE VIOLURIQUE. — Solide, légèrement jaunâtre, peu soluble dans l'eau, dans laquelle il donne des solutions roses, l'acide violurique possède 9 bandes d'absorption caractéristiques en infrarouge, entre 2 000 et 600 cm^{-1}.

La connaissance des constantes d'acidité de l'acide violurique à la force ionique 5.10^{-1} (milieu $NaNO_3$) étant nécessaire pour la suite de l'étude, nous les avons déterminées dans un premier stade. Les résultats antérieurs montrent qu'il existe en solution aqueuse trois acidités séparées et que les constantes peuvent être calculées individuellement dans des domaines de pH différents.

L'acide se dissocie suivant les réactions :

$$(k_1)\ C_4H_3N_3O_4 \rightleftarrows H^+ + C_4H_2N_3O_4^-,$$

$$(k_2)\ C_4H_2N_3O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_4HN_3O_4^{2-},$$

$$(k_3)\ C_4HN_3O_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + C_4N_3O_4^{3-}.$$

La détermination de la constante k_1 se fait par spectrophotométrie ultraviolette et par potentiométrie. Les constantes k_2 et k_3 sont évaluées par spectrophotométrie ultraviolette. Dans chaque cas, la température est maintenue à 25°C.

Dans le domaine de pH compris entre 4 et 10, l'acide violurique se comporte comme un monoacide faible, sa courbe de neutralisation par la soude ne présentant qu'un saut de pH pour le rapport OH^-/acide égal à 1. Après étalonnage de l'électrode de verre, le traitement mathématique des courbes de neutralisation conduit à la valeur de la constante mixte $k_1^M = 6,10 \pm 0,05.10^{-5}$.

L'acide violurique possède une absorption caractéristique dans l'ultraviolet, le maximum se situant à 250 nm. L'ion violurate $C_4H_2N_3O_4^-$ a deux pics d'absorption caractéristique dont le maximum se situe respectivement à 220 et 310 nm. Entre pH 1 et 6,8, le faisceau des spectres d'absorption des solutions aqueuses d'acide violurique se caractérise par la présence de deux points isobestiques à 230 et 280 nm. Pour la force ionique 5.10^{-1} (milieu KCl + CH_3CO_2Na équimolaire) nous obtenons : $k_1^M = 5,7 \pm 0,1.10^{-5}$. Il semble qu'il y ait interférence entre les espèces du sel de fond, du tampon et celles de l'acide dans le milieu, ce qui entraînerait la différence notée entre les deux valeurs de k_1^M déterminées par potentiométrie et spectrophotométrie.

La deuxième acidité est trop faible pour être visible sur les courbes potentiométriques, mais apparaît en spectrophotométrie ultraviolette entre pH 8,5 et 11; la teinte de la solution virant du rose violacé au rouge. Pour la même force ionique, nous trouvons : $pk_2^M = 9,6 \pm 0,2$.

La troisième acidité est mise en évidence en spectrophotométrie ultraviolette entre pH 12,5 et 13,7. L'ion $C_4N_3O_4^{3-}$ absorbe à 250 nm et colore la solution en orange, mais il se dégrade rapidement en milieu fortement alcalin, ce qui amène une grande imprécision sur les mesures effectuées. A force ionique 1 (milieu KCl + KOH), nous avons : $pk_3^M = 13,4 \pm 0,5$.

La mesure de la conductance de solutions d'acide violurique permet d'atteindre la valeur de la constante thermodynamique de la première acidité avec une très grande précision [6]. La valeur moyenne obtenue est $k_1^T = 4,53 \pm 0,02.10^{-5}$.

II. VIOLURATES SODIQUES. — La courbe conductimétrique de neutralisation de l'acide violurique par la soude ne montre que deux points singuliers pour les rapports OH^-/acide égaux à 1 et 2. Il n'est donc pas possible de préparer quantitativement le sel trisodique en solution aqueuse.

Le violurate monosodique se prépare par addition progressive de soude en léger défaut à une solution aqueuse d'acide violurique. Le sel est précipité par l'éthanol. Il se présente sous forme de cristaux rose violacé.

Entre 110 et 187°C, le violurate monosodique perd, sous atmosphère d'oxygène, ses deux molécules d'eau de cristallisation, puis se décompose brutalement à partir de 232°C en Na_2CO_3 et CO_2.

Son spectre infrarouge est semblable à celui de l'acide, mais il compte moins de bandes caractéristiques (5 entre 2 000 et 600 cm^{-1}).

Le violurate disodique se prépare en milieu éthanol anhydre par action de l'éthylate de sodium sur l'acide violurique. La présence d'eau, même en faible quantité, entraîne sa transformation instantanée en violurate monosodique.

III. VIOLURATES DIVALENTS. — L'action de l'acide violurique sur les ions Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} et Fe^{2+} a été suivie par conductimétrie, spectrophotométrie et potentiométrie.

Dans la littérature deux violurates cuivriques sont signalés [4], mais seul le diviolurate a été véritablement étudié en tant que solide.

L'interaction entre des solutions de sels cuivriques et d'acide violurique ou de violurate monosodique suivie par conductimétrie, conduit à la formation de deux complexes contenant respectivement un et deux ions violurate par ion Cu^{2+}. Ces composés ont, en solution, une teinte jaune-vert.

Le monoviolurate cuivrique a une absorption caractéristique à 414 nm et se forme préférentiellement vers pH 4,5.

Le diviolurate n'a pas d'absorption particulière et se forme préférentiellement vers pH 5,5.

Un traitement mathématique, dérivé de la méthode de Bjerrum, des courbes potentiométriques de neutralisation par la soude, à force ionique 5.10^{-1} en $NaNO_3$, de mélanges Cu^{2+}-acide violurique en proportions variables, conduit à la détermination des constantes de formation des deux complexes. Sur les courbes de neutralisation, la présence d'un second saut de pH fait apparaître que la complexation par le cuivre renforce considérablement la seconde acidité de l'acide violurique (pk_2^M est alors de l'ordre de 7,2).

Le diviolurate de cuivre étant peu soluble dans l'eau, nous avons pu le préparer par addition d'acide violurique ou de violurate de sodium en excès à un sel de cuivre en solution aqueuse. Il se présente sous forme de cristaux vert-foncé, à une molécule d'eau d'hydratation. Son spectre infrarouge est assez différent de celui du sel monosodique et comporte 8 bandes d'absorption caractéristiques entre 2 000 et 600 cm^{-1}. Thermiquement stable jusqu'à 350°C, le diviolurate perd son eau d'hydratation entre 92 et 169°C et se décompose brutalement en donnant l'oxyde cuivrique à 390°C.

Avec les ions Ni^{2+} et Co^{2+}, nous retrouvons des résultats sensiblement semblables à ceux obtenus avec Cu^{2+}. Il y a formation du monoviolurate et du diviolurate métallique dans les mêmes domaines de pH pour chaque ion.

Les quatre complexes sont solubles et colorent la solution en jaune. Seul le monoviolurate de cobalt a une absorption caractéristique à 360 nm, les autres complexes n'ont pas de spectre d'absorption particulier dans l'ultraviolet et le visible.

Les constantes de stabilité ont été déterminées de façon identique à celles des violurates de cuivre.

Laissées à l'air, les solutions de diviolurate cobalteux se transforment par oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} et nous obtenons alors le triviolurate cobaltique $Co(C_4H_2N_3O_4)_3$ déjà signalé [7].

La littérature mentionne l'existence d'un complexe ferreux de l'acide violurique [7]. L'étude de l'interaction des ions Fe^{2+} et de l'acide violurique conduit au même résultat, le complexe formé ayant trois ions violurate pour un ion Fe^{2+}.

Le triviolurate ferreux se forme entre pH 3 et 5 et colore la solution en bleu foncé. Il a une absorption caractéristique dans le visible à 605 nm.

Les méthodes spectrophotométriques et potentiométriques utilisées pour la détermination de la constante de formation du complexe donnent des résultats très proches.

Nous avons regroupé dans le tableau les valeurs des constantes de stabilité des complexes obtenus, à 25°C et à force ionique 5.10^{-1}.

TABLEAU

Complexes	$\log K_{1,n}$	$\log \beta_n$
$Cu(C_4H_2N_3O_4)^+$	$4,3 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,2$
$Cu(C_4H_2N_3O_4)_2$	$3,1 \pm 0,2$	
$Ni(C_4H_2N_3O_4)^+$	$3,5 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,2$
$Ni(C_4H_2N_3O_4)_2$	$2,8 \pm 0,2$	
$Co(C_4H_2N_3O_4)^+$	$2,4 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$
$Co(C_4H_2N_3O_4)_2$	$2,3 \pm 0,3$	
$Fe(C_4H_2N_3O_4)_3^-$	$8,4 \pm 0,05$ (spectrophotométrie) $8,60 \pm 0,05$ (potentiométrie)	–

En conclusion, l'acide violurique est un triacide faible ayant un spectre d'absorption caractéristique en ultraviolet, à la fois sous la forme $C_4H_3N_3O_4$, $C_4H_2N_3O_4^-$ et $C_4N_3O_4^{3-}$. Il a des propriétés complexantes vis à vis des ions Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} et Fe^{2+}, en agissant comme un bidendate. Les monoviolurates métalliques sont plus stables que les dioviolurates et la stabilité croît pour les cations selon l'ordre établi par Irving et Williams.

(*) Séance du 6 novembre 1978.

(1) Baeyer, *Ann.*, 127, 1863, p. 199.
(2) Dutt, *Proc. Nat. Acad. Sc. India*, 8, 1938, p. 29.
(3) Taylor et Robinson, *Talanta*, 8, 1961, p. 518.
(4) Valladas-Dubois et Lemerle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 145.
(5) Robinson, *Disc. Faraday Soc.*, 7, 1949, p. 195.
(6) Vandewalle et Nicole, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 593.
(7) Leermaker et Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 8663.

N. D., A. D. et J. N. : *Laboratoire de Chimie analytique, E.N.S.C.L.*, B. P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq;*
J. H. : *Groupe d'Études appliquées, U.E.R. de Chimie, Université des Sciences et Techniques*, B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amino*-1 *diènes*-1.3 *et méthylthio*-1 *diènes*-1.3 *comportant en* 4 *un ou deux groupements fonctionnels électroattracteurs*. Note (*) de **Alain Reliquet** et **Françoise Reliquet,** présentée par M. Henri Normant.

Les composés à méthyle ou méthylène activé par un ou deux groupements électroattracteurs réagissent sur les sels d'(amino-3 allylidène) ammonium ou de (méthylthio-3 allylidène) ammonium fournissant respectivement des amino-1 diènes-1.3 et des méthylthio-1 diènes-1.3. On observe donc pour les derniers sels l'élimination d'amine et non de méthanethiol.

The compounds having a methyl or a methylene activated by one or two electrowithdrawing groups react upon (3-*aminoallylidene*) *or* (3-*methylthio-allylidene*) *ammonium salts grow respectively* 1-*amino*-1,3-*dienes and* 1-*methylthio*-1,3-*dienes. We note, for the last salts, amine-elimination rather than methanethiol-elimination.*

Après avoir étudié la réactivité des sels de vinamidinium $>\overset{+}{N-C-C-C-N}<$ et des sels d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium $CH_3S-C-\overset{+}{CH}-CH-N<$ vis-à-vis des bases [(1) à (5)], nous examinerons ici leur comportement à l'égard des carbanions.

1. Les sels d'(alkylamino-3 allylidène) alkylammonium (I), opposés aux dérivés sodés ou potassés de composés comportant un groupement méthyle (ou méthylène) actif, fournissent les aminodiènes attendus (II) :

$$\underset{(I)}{R_1R_2N-CH-\underset{R}{\overset{+}{C}}-CH-NR_1R_2ClO_4^-} \xrightarrow{^-CHXY} \underset{(II)}{R_1R_2N-CH=\underset{R}{C}-CH=CXY}$$

Des composés analogues avaient déjà été décrits par Bredereck (6) :

$$R_1R_2N-CH-\overset{+}{CH}-CH-NR_1R_2ClO_4^- \xrightarrow{Z^-} R_1R_2N-CH=CH-CH<^{Z}_{NR_1R_2}$$

$$\downarrow CH_2XY$$

$$R_1R_2N-CH=CH-CH=CXY$$

$Z = OR, N(CH_3)_2$.

Il apparaît donc dans notre réaction que l'on peut faire l'économie d'une étape : hémi-acétalisation ou amination qui ne se fait pas toujours avec de bons rendements.

Nous avons montré que la réaction directe est générale en opposant aux sels (I) des composés variés : acétophénone, malonitrile, cyanacétate d'éthyle, cyanoacétamide, cyanothioacétamide, malonate d'éthyle, fluorène, acétylacétate d'éthyle.

Nous montrons que la réaction est généralisable aux sels d'arylammonium (III). Toutefois les composés (V) sont obtenus avec des rendements médiocres. On améliore nettement les rendements en déprotonant au préalable les sels (III) en aminopropénimines (IV) :

$$\underset{(III)}{ArNH-CH-\overset{+}{CH}-CH-NHAr\,ClO_4^-} \xrightarrow{^-CHXY} \underset{(V)}{ArNH-CH=CH-CH=CXY}$$

$$\downarrow -HClO_4$$

$$\underset{(IV)}{ArNH-CH=CH-CH=NAr} \xrightarrow{CH_2XY} (V)$$

Le tableau I rassemble les points de fusion des aminodiènes (V). Les rendements sont calculés par rapport à l'aminopropénimine (IV).

TABLEAU I

$$ArNH-CH=CH-CH=CXY$$

Ar	X	Y	F (°C)	Rdt (%)
C_6H_5	CN	CN	138-140	73
C_6H_5	CN	$CONH_2$	151-153	50
C_6H_5	CN	$CSNH_2$	161	70
C_6H_5	CN	$CO_2C_2H_5$	178-181	65
C_6H_5	CN	$C_6H_4NO_2$-*p*	228-231	65
p-$CH_3C_6H_4$	CN	$CO_2C_2H_5$	175-177	63

2. Avec les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium (VI), l'attaque du carbanion affecte uniquement le carbone lié au groupement aminé. La structure du méthylthiodiène résultant (VII) a été établie par synthèse indirecte.

$$CH_3S-\underset{\underset{Ar}{|}}{C}-\overset{+}{C}H-CH-NR_1R_2\ I^- \ \text{(VI)} \xrightarrow{^-CHXY} CH_3S-\underset{\underset{Ar}{|}}{C}=CH-CH=CXY \ \text{(VII)}$$

$$\text{(VI)} \downarrow \quad CH_3S-\underset{\underset{Ar}{|}}{C}=CH-CHO \xrightarrow{CH_2XY} \text{(VII)}$$

Nous avons montré dans les réactions ci-après que même pour un sel symétriquement substitué sur les carbones extrêmes par des noyaux phényle, le carbone lié à l'azote est encore le siège de la réaction accompagnée d'élimination d'amine.

$$CH_3S-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-\overset{+}{C}H-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-NC_5H_{10}\ I^- \xrightarrow{^-CHXY} CH_3S-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CXY$$

Le tableau II rassemble les points de fusion et les rendements de préparation des méthylthiodiènes (VII).

TABLEAU II

$$CH_3S-\underset{\underset{Ar}{|}}{C}-\overset{+}{C}H-\underset{\underset{Ar'}{|}}{C}-NC_5H_{10}I^- \xrightarrow{^-CHXY} CH_3S-\underset{\underset{Ar}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{Ar'}{|}}{C}=CXY$$

Ar	Ar'	X	Y	F (°C)	Rdt (%)
p-BrC_6H_4	H	CN	CN	170-172	61
p-BrC_6H_4	H	CN	$CO_2C_2H_5$	135-139	69
p-$CH_3OC_6H_4$	H	H	$COC_6H_4CH_3$-*p*	118-123	32
p-$CH_3OC_6H_4$	H	CN	CN	113-116	97
p-$CH_3OC_6H_4$	H	CN	$CONH_2$	195-198	78
p-$CH_3OC_6H_4$	H	CN	$CSNH_2$	142-144	78
p-$CH_3OC_6H_4$	H	CN	$CO_2C_2H_5$	123-125	70
p-$CH_3OC_6H_4$	H	CN	$C_6H_4NO_2$-*p*	198-201	98
p-$CH_3OC_6H_4$	H	Fluorène		119-121	72
C_6H_5	C_6H_5	CN	CN	80-82	51
C_6H_5	C_6H_5	CN	$CO_2C_2H_5$	Huile	47

Lors de la réaction des iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium sur les carbanions, nous observons encore que les meilleurs rendements sont obtenus en procédant à une déprotonation initiale du sel. Les rendements sont comparables à ceux indiqués au tableau II.

$$CH_3S-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=NC_6H_5 \xrightarrow{CH_2XY} CH_3S-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=CXY$$

(VII)

(*) Séance du 6 novembre 1978

(1) A. Reliquet, F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2198.
(2) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1313.
(3) A. Reliquet, F. Reliquet-Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 129.
(4) A. Reliquet et F. Clesse, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1374.
(5) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 689.
(6) H. Bredereck, F. Effenberger, K. A. Hirsch et D. Zeyfang, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 222.

Laboratoire de Chimie organique 2,
2, *chemin de la Houssinière*, 44072 *Nantes Cedex*.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de la méthylstyrylsulfone et du méthylstyrylsulfoxyde en présence d'électrophiles.* Note (*) de **Henning Lund** et **Chantal Degrand**, transmise par M. Jean Tirouflet.

La méthylstyrylsulfone (I) et le méthylstyrylsulfoxyde (II) ont été réduits électrochimiquement dans le DMF en présence de bromure de *tert*-butyle ou d'anhydride acétique. I est *tert*-butylée avec un bon rendement en position α, β ou *para* du groupe styryle. La réaction de couplage est suivie d'une élimination partielle du groupe sulfone. Il présente un comportement similaire. En présence d'anhydride acétique, on observe, dans le cas de I, une réduction avec coupure, tandis que le sulfoxyde II est réduit en sulfure correspondant.

Methyl styryl sulfone (I) *and methyl styryl sulfoxide* (II) *have been reduced in dimethylformamide in the presence of* tert-*butyl bromide or acetic anhydride.* I *is* tert-*butylated in good yield in the α, β or* para *position of the styryl group; some elimination of the sulfone group occurs after the coupling.* II *behaves similarly. In the presence of acetic anhydride, reductive cleavage of* I *occurs, whereas* II *is reduced to methyl styryl sulfide.*

La réduction électrochimique d'oléfines activées en milieu aprotique et en présence d'électrophiles tels que les halogénures d'alcoyle ([1]) et les anhydrides [([2]), ([4])] conduit généralement à des produits de couplage. Ainsi, la réduction de cinnamate d'alcoyle en présence de bromure de *tert*-butyle conduit à des produits *tert*-butylés au niveau des carbones α et β et en position *para* du noyau benzénique ([1]); en présence d'anhydride acétique, la réduction d'un tel ester conduit principalement au phényl-3 oxo-4 butanoate d'alcoyle ([2]).

Dans le diméthylformamide (DMF), il a été établi que la réduction électrochimique de la méthylstyrylsulfone conduit à la formation réversible d'un radical anion puis, à un potentiel plus négatif, d'un dianion qui se scinde rapidement en sulfinate de méthyle et styrène ([5]).

Cette Note met en évidence la compétition entre les réactions de couplage et de coupure, observées dans le cas de I et du méthylstyrylsulfoxyde lorsque ces dérivés sont réduits en présence d'électrophiles tels que le bromure de *tert*-butyle (III) et l'anhydride acétique (IV).

MÉTHYLSTYRYLSULFONE (I). — La réduction de I dans le DMF à $-1,80$ V (E.C.S.) en présence de bromure de *tert*-butyle III permet d'isoler les cinq composés suivants : diméthyl-3.3 phénylbutyl-2 méthyl sulfone (V) ($C_6H_5CH\ (C_4H_9)\ CH_2SO_2CH_3$, Rdt 35 %), E-*tert*-2-butylstyrène (VI) ($C_6H_5CH{=}CHC_4H_9$, Rdt 10 %), *tert*-4'-butylstyrène (VII) ($C_4H_9C_6H_4CH{=}CH_2$, Rdt 21 %), (*tert*-4'-butylphenyl)-2 éthyl méthyl sulfone (VIII) ($C_4H_9C_6H_4CH_2CH_2SO_2CH_3$, Rdt 6,5 %) et un composé non identifié (F 170° C, Rdt 3,5 %).

On peut expliquer la formation de ces composés de façon similaire à la réaction analogue du cinnamate d'éthyle ([1]) selon le schéma suivant :

(1) $$I + e^- \rightleftarrows I^{\overline{\cdot}},$$

(2) $$I^{\overline{\cdot}} + t\text{-BuBr} \rightarrow I + t\text{-Bu}^{\cdot} + Br^-,$$

(3) $$(C_6H_5CH{=}CHSO_2CH_3)^{\overline{\cdot}} + t\text{-Bu}^{\cdot} \rightarrow C_6H_5CH(C_4H_9)\overset{\ominus}{C}HSO_2CH_3 \overset{H^+}{\rightarrow} V$$

(4) $$\rightarrow C_6H_5\overset{\ominus}{C}HCH(C_4H_9)SO_2CH_3 \xrightarrow{\beta\ \text{élimination}} CH_3SO_2^- + VI$$

(5) $$\rightarrow VIII \xrightarrow{\text{Base}} VII + CH_3SO_2^-$$

Une autre alternative serait une attaque du dépolarisant par un radical *tert*-butyle, le radical formé pouvant accepter un électron, soit d'un radical anion, soit de l'électrode, et conduire ainsi à l'un des anions intermédiaires figurant dans les étapes (3) et (4) du schéma précédent. Dans cette hypothèse, l'attaque du radical *tert*-butyle vis-à-vis de I et du styrène devrait être suffisamment sélective de façon à ne pas conduire à la *tert*-butylation des produits VI et VII. En effet, ces composés ne peuvent être formés par réduction avec coupure de I, d'où la formation de styrène et de sulfinate de méthyle, suivie d'une réduction *tert*-butylante du styrène puisque les produits ainsi obtenus correspondraient à des dérivés de l'éthylbenzène et non du styrène.

Ainsi, le comportement électrochimique de I est similaire à celui d'autres oléfines activées telles que le cinnamate d'éthyle ([1]); la réaction de couplage est plus rapide que la réaction de coupure. I se différencie cependant des oléfines activées précédemment étudiées par le fait que le groupe activant a tendance à s'éliminer, sous forme de sulfinate de méthyle, soit par β élimination dans le cas de l'anion résultant de la réaction de couplage [étape (4) du schéma], soit par catalyse basique dans le cas des produits de couplage.

V, F 92° (éther-éther de pétrole) possède les constantes suivantes : spectre de masse M^+ : 240. Spectre RMN ($CDCl_3$) : δ 0,93 (9 H, s); 2,20 (3 H, s); 2,9-3,6 (3 H, ABC-m); 7,30 (5 H, s). Spectre infrarouge (KBr) cm^{-1} : 2 900-3 000; 1 300; 1 120; 782; 730; 710. Les résultats de l'analyse centésimale sont en accord avec la formule $C_{13}H_{20}O_2S$, calculé %, C 65,0; H 8,34; S 13,35; trouvé %, C 64,75; H 8,43; S 12,97. VI [([6]), ([7])] et VII ([8]) ont été identifiés par comparaison avec les données précédemment publiées sur leurs spectres de RMN. Les caractéristiques de VIII F 108° (éther de pétrole) sont les suivantes : spectre de masse M^+ : 240. Spectre RMN ($CDCl_3$) : δ 1,32 (9 H, s); 2,80 (3 H, s); 3,20 (4 H, large s); 7,0-7,5 (1 H, m). Spectre infrarouge (KBr) cm^{-1} : 2 850-3 000; 1 300; 1 140; 1 110; 1 100; 810; 790.

En présence d'anhydride acétique IV, la réduction de I n'a conduit qu'à l'identification de styrène (55 %). Les réactions différentes de $I^{\dot{-}}$ vis-à-vis de III et IV peuvent être liées à une coordination du groupe sulfone de I avec IV, ce qui faciliterait le départ du sulfinate de méthyle. L'échange électronique entre $I^{\dot{-}}$ et III ou IV, et par conséquent le mécanisme de couplage, peuvent intervenir de façon différente dans les deux cas.

Méthylstyrylsulfoxyde (II). — Le comportement électrochimique de ce composé n'était pas connu. Son potentiel de demi-vague est −2,04 V (E.C.S.) dans une solution de DMF contenant 0,1 M d'iodure de tétrabutylammonium. La réduction de II en présence de bromure de *tert*-butyle III conduit à une distribution de produits semblable à celle obtenue dans le cas de I; cependant, les rendements en produits de couplage sont plus faibles. Les produits de couplage suivants ont été isolés : VI (5 %), VII (12 %) et le méthyl diméthyl-3.3 phénylbutyl-2 sulfoxyde IX (C_6H_3-CH (C_4H_9) CH_2SOCH_3, Rdt 6 %). La formation de 12 % de méthylstyrylsulfure X a également été observée. La réduction électrochimique en sulfures de sulfoxydes aromatiques a déjà été signalée ([9]).

IX, F 148° (éther-éther de pétrole), est un mélange de deux diastéréoisomères (érythro et thréo) qui possèdent des centres chiraux au niveau du carbone benzylique et du groupe sulfoxyde. Ses constantes sont les suivantes : spectre de masse M^+ : 240. Spectre RMN ($CDCl_3$) : δ 0,90 (9 H, s); 2,4 (3 H, deux s, un pour chaque isomère); 2,6-3,6 (3 H, m); 7,25 (5 H, large s). Spectre infrarouge (KBr) cm^{-1} : 2 780-3 000; 1 020; 735; 695.

En présence d'anhydride acétique IV, la réduction de II conduit à 53 % de méthylstyrylsulfure.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

(1) C. DEGRAND et H. LUND, *Nouveau J. Chim.*, 1, 1977, p. 35.
(2) H. LUND et C. DEGRAND, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 3593.
(3) H. LUND et C. DEGRAND, *Acta Chem. Scand.* (sous presse).
(4) T. SHONO, I. NISHIGUCHI et H. OHMIZU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 7396.
(5) E. A. BERDNIKOV, S. B. FEDOROV et Yu. M. KARGIN, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 232, 1977, p. 832.
(6) D. SEYFERTH et G. SINGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4156.
(7) H. KRISTINSSON et G. W. GRIFFIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 378.
(8) G. K. HAMER et W. F. REYNOLDS, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3813.
(9) F. FICHTER et F. BRAUN, *Chem. Ber.*, 47, 1914, p. 1526.

Chemical Institute, Department of Organic Chemistry,
University of Aarhus, 8000 *Aarhus* C *Danemark*
et *Laboratoire de Polarographie organique, associé au C.N.R.S.,*
Faculté des Sciences Gabriel, 6, *boulevard Gabriel,* 21100 *Dijon.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure de l'auto-diffusion superficielle d'un métal aux environs de la température ambiante.* Note (*) de **Marie-Geneviève Barthès** et **Gordon Rhead**, présentée par M. Paul Laffitte.

La méthode proposée est basée sur des mesures de variation de potentiel de surface d'un monocristal préalablement bombardé par des ions argon. Des expériences faites sur une face (100) de cuivre conduisent à une estimation du coefficient de diffusion, $D_s \sim 10^{-15}$ cm^2.s^{-1}, valeur intermédiaire entre celles obtenues par d'autres méthodes à températures cryogéniques ou à hautes températures.

The proposed method is based on measurements, in an ultrahigh vacuum chamber, of the variation of the surface potential of a single crystal of which the surface topography is previously modified by ion bombardment. Experiments on the (100) face of copper give, as an approximate value of the diffusion coefficient, $D_s \sim 10^{-15}$ cm^2.s^{-1}. *This value falls between those obtained by other methods for surface diffusion coefficients in the cryogenic temperature range and high temperatures.*

Plusieurs auteurs ont souligné les difficultés d'interprétation des mesures du coefficient d'auto-diffusion superficielle, D_s, d'un métal [(1) à (3)]. Jusqu'à présent, on disposait de deux approches expérimentales : mesures de déplacements atomiques individuels observés par microscopie à émission ionique, à une échelle de distances d'environ 1 nm, ou mesures de transport de masse à haute température, à une échelle d'environ 10^4 nm (observations faites essentiellement par microscopie optique). L'échelle de distance λ associée à la méthode d'observation et la nécessité d'une durée d'expérience raisonnable (1 à 10^4 s) restreignent les gammes de valeurs de D_s que l'on peut mesurer par ces deux techniques. Il en résulte que l'on ne dispose d'à peu près aucune information sur la valeur de D_s dans une très grande gamme de température comprenant la température ambiante. Nous proposons ici une méthode qui permettrait de combler cette lacune.

Nous avons préparé une surface propre de cuivre, d'orientation cristallographique (100), dans une chambre ultravide munie d'appareillages de diffraction d'électrons lents (DEL) et de spectroscopie d'électrons Auger (SEA). Nous avons ensuite bombardé cette surface, à température ambiante, par des ions argon (sous une pression de 3.10^{-2} Pa et une tension d'accélération de 250 V, ce qui donne une densité de courant de 3 μA.cm^{-2}) pendant 20 mn. Après ce traitement, les diagrammes DEL montrent des taches alternativement fines et étalées, ce qui indique une topographie d'ondulations superficielles comprenant des creux et des bosses : la surface s'est décomposée en surfaces *vicinales,* légèrement inclinées par rapport à l'orientation simple (4). D'après l'étalement angulaire des taches, la périodicité fondamentale de ces ondulations peut être estimée à approximativement $\lambda = 25$ nm. Lors d'un bref chauffage entre 100 et 200°C, toutes les taches redeviennent fines : ce phénomène a été interprété par une réorganisation de la surface par diffusion superficielle (4).

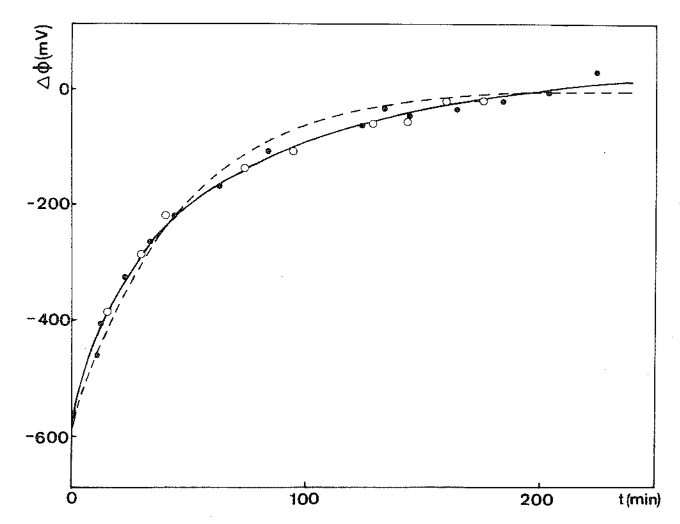
Or, Mullins (5) a montré que le temps caractéristique τ de relaxation d'une surface par diffusion superficielle est relié au coefficient de diffusion D_s par

$$\tau = \lambda^4/(2\pi)^4 B \ldots, \quad (1)$$

où $B = (D_s \gamma \Omega^2 \nu)/kT$, avec γ, énergie superficielle; Ω, volume atomique; ν, densité superficielle des atomes; kT, énergie thermique (pour nos expériences, nous prenons les valeurs $\gamma = 1\,670$ erg.cm^{-2}, $\Omega = 1{,}18.10^{-23}$ cm^3/atome, $\nu = 1{,}93.10^{15}$ atomes.cm^{-2}, $kT = 4{,}14.10^{-14}$ erg).

Nous avons trouvé qu'il était possible de suivre, de manière précise et reproductible, l'évolution de la surface, et ainsi, d'obtenir une évaluation de τ, même à la température

ambiante, en enregistrant les changements du potentiel de surface Φ. Nos expériences sont inspirées des travaux de Besocke et coll. [(6) à (8)]. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de mesurer des changements de Φ en suivant les déplacements, sur l'échelle des énergies, du spectre d'émission électronique secondaire. Nous avons adopté leur technique qui emploie un analyseur SEA pour enregistrer ces déplacements. D'autres auteurs ont mis en évidence, pour plusieurs métaux, des changements de Φ dus au bombardement ionique, ainsi que le rétablissement de la valeur originale par traitement thermique (9). En fait, le bombardement rend le potentiel plus négatif en créant des marches atomiques [(4), (8)].



Évolution du potentiel de surface en fonction du temps.
Points, résultats obtenus pour deux expériences successives; en pointillé, courbe théorique.

La figure ci-jointe montre la variation du potentiel en fonction du temps, Φ (t), entre le moment où l'on arrête le bombardement ionique et le moment où la surface sans ondulations est restaurée. Pendant les expériences, les spectres Auger n'ont indiqué aucune adsorption d'impureté à la surface (la pression dans la chambre était de l'ordre de 10^{-7} Pa). On a gradué l'échelle des Φ en appliquant un potentiel étalon à l'échantillon.

A partir de ces résultats, on voit immédiatement que le temps de relaxation de la surface est de l'ordre de $\tau \sim 50$ mn. En employant cette valeur et celles déjà indiquées pour les autres quantités dans l'équation (1), nous obtenons $D_s \sim 10^{-15}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est intermédiaire entre celles obtenues à des températures cryogéniques et à hautes températures.

Il reste à expliquer la grandeur de la variation de Φ et la forme de la courbe expérimentale de la figure. Or Besocke et coll. (8) ont montré que, dans le cas des surfaces vicinales, on pouvait relier les variations ΔΦ du potentiel de ces surfaces par rapport à une face simple, à la densité de marches atomiques n_s :

(2) $$\Delta\Phi = K n_s \ldots,$$

où K est une constante, de l'ordre de 10^{-4} mV.cm, dépendant du métal considéré et de l'orientation cristallographique des marches.

Nous avons considéré une surface modèle comprenant des marches atomiques et des terrasses, et dont le profil est le plus proche possible d'une variation sinusoïdale. [Notons que, d'après Mullins ([5]), ce profil serait une bonne approximation de la surface réelle car, pour un profil quelconque, les composantes de courte longueur d'onde décroissent très rapidement (équation 1) en laissant seulement la composante fondamentale]. Dans ce profil modèle, l'amplitude maximale ne dépasse pas l'équivalent de cinq marches atomiques. En admettant une variation exponentielle de l'amplitude en fonction du temps avec le temps caractéristique τ de l'équation (1) [relation prévue théoriquement ([5])], nous avons calculé la variation de la densité de marches $n_s(t)$. Cette variation nous a conduits, par l'intermédiaire de l'équation (2), au calcul de $\Phi(t)$. En prenant $K = -7{,}5.10^{-5}$ mV.cm, nous obtenons la courbe dessinée en pointillé sur la figure. L'accord avec les courbes expérimentales est satisfaisant. Cependant, il faut signaler que des travaux récents de $\Phi = f(n_s)$ sur le cuivre ([10]) conduisent à une valeur plus faible de K ($\sim 2.10^{-5}$ mV.cm). Ceci suggère que la rugosité de surface peut être plus importante que celle de notre modèle.

Dans cette Note, nous nous sommes bornés à présenter les principes de la méthode et les premiers résultats d'expériences préliminaires et exploratoires. Plusieurs raffinements peuvent être envisagés : par exemple, l'étude plus approfondie du profil de surface par mesure des intensités des taches de diffraction [([11]), ([12])] et le calcul de l'évolution du profil dans le cas le plus général. Expérimentalement, il serait nécessaire d'examiner les effets éventuels des conditions de bombardement et l'influence possible d'argon occlus dans le cristal. Cependant, nous croyons que la méthode pourrait être généralisée à l'étude des propriétés dynamiques de toute surface solide et dans un domaine de température jusqu'ici relativement inexploré.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

([1]) H. P. Bonzel, dans *Structure and Properties of Metal Surfaces*, S. Shimodaiva, éd., Maruzen, Tolyo, 1973, p. 248.

([2]) G. Ehrlich, dans *Surface Science: Recent Progress and Perspectives*, T. S. Jayadevaiah et R. Vanselow, éd., C.R.C. Press, 1974, p. 205.

([3]) G. E. Rhead, *Surf. Sc.*, 47, 1975, p. 207.

([4]) G. E. Rhead et J. Perdereau, dans *Structure et Propriétés des Surfaces des Solides*, C.N.R.S., 1970, p. 37.

([5]) W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 77.

([6]) K. Besocke et H. Wagner, *Phys. Rev.*, B 8, 1973, p. 4597.

([7]) K. Besocke et H. Wagner, *Surf. Sc.*, 53, 1975, p. 351.

([8]) K. Besocke, B. Krahl-Urban et H. Wagner, *Surf. Sc.*, 68, 1977, p. 39.

([9]) J. K. Grepstad, P. O. Gartland et B. J. Slagsvold, *Surf. Sc.*, 57, 1976, p. 348.

([10]) L. Peralta, E. Margot, Y. Berthier et J. Oudar, *J. Microsc. Spectrosc. Electros.*, 3, 1978, p. 151.

([11]) M. Henzler, *Surf. Sc.*, 73, 1978, p. 240.

([12]) G. Schulze et M. Henzler, *Surf. Sc.*, 73, 1978, p. 553.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur un nouveau type de « bleu de platine ».*
Note (*) de **Jean-Pierre Laurent, Paule Lepage** et **Fernand Gallais,** Membre de l'Académie.

La préparation de deux « bleu de platine », une espèce chlorée et une espèce aquo, à partir du 1-méthylnicotinamide est décrite. Quelques propriétés caractéristiques de ces espèces sont discutées en relation avec leur nature probable.

The preparation of two "platinum blues", a chloro and an aquo species, involving 1-*methylnicotinamide as ligand, is reported as well as some conclusions about their nature.*

L'intérêt porté aux « bleus de platine » depuis leur découverte [([1]), ([2]), ([3])] s'est trouvé récemment renouvelé par l'observation d'espèces présentant cette coloration au cours de la réaction des produits d'hydrolyse du complexe *cis*-Pt $(NH_3)_2$ Cl_2 avec diverses pyrimidines ([4]). Aux problèmes d'ordre purement chimique posés par ces espèces, sont venues s'ajouter des motivations liées à leur activité antitumorale et un nombre important de travaux leur sont consacrés [([5]), ([6]), ([7])].

Dans cette Note nous nous proposons de rapporter le mode d'obtention et quelques caractéristiques d'un nouveau type de « bleus de platine » obtenu par réaction du 1-méthylnicotinamide avec le tétrachloroplatinite de potassium et non, comme c'est généralement le cas, avec les produits d'hydrolyse du complexe *cis*-Pt $(NH_3)_2Cl_2$. La réaction entre K_2PtCl_4 (0,4 g) et $C_7H_9N_2OCl$ (0,5 g) en solution aqueuse (40 cm^3) se prolonge pendant plusieurs jours à la température ambiante mais la coloration bleue commence à se manifester au bout d'une dizaine d'heures. Le pH du mélange réactionnel, initialement amené à 6, tend à diminuer pendant tout le déroulement de la réaction et doit être maintenu à la valeur 6 par des additions répétées de NaOH. Le solide bleu (A) obtenu au terme de la réaction est isolé par filtration, lavé abondamment à l'eau, au diméthylformamide et à l'éther, puis séché sous vide. Comme nous le verrons plus loin, l'analyse chimique et la spectrographie infrarouge montrent qu'il s'agit d'une espèce renfermant des ions chlorures coordonnés au métal ce qui est rarement le cas dans les complexes bleus précédemment décrits ([8]). Une forme aquo (B) ionique est accessible par action du nitrate d'argent (0,2 g) sur l'espèce (A) (0,5 g) en milieu aqueux.

Les produits (A) et (B) se présentent sous la forme de solides amorphes, fortement colorés en bleu. Tous les essais d'obtention d'échantillons cristallisés se sont révélés infructueux. (A) est pratiquement insoluble dans les solvants usuels, mais (B) est soluble dans l'eau. Les données analytiques relatives à des échantillons résultant de préparations différentes font apparaître des rapports atomiques constants C/Pt = 7,0 (A) et (B); N/Pt = 2,0 (A) et $3{,}7_5$ (B); Cl/Pt 1,8 (A). La proportion d'hydrogène est légèrement variable. En dépit de cette variation, l'analyse chimique permet de conclure à la présence d'une seule molécule de coordinat par atome de platine dans les espèces (A) et (B) dont, sur la base de ces données analytiques, la meilleure formulation serait

$$\text{(A)}\quad Pt_4Cl_7C_{28}H_{38}N_8O_4 \qquad \text{et} \qquad \text{(B)}\quad Pt_4C_{28}H_{54}N_{15}O_{33}.$$

Ces deux espèces présentent des spectres visibles extrêmement voisins, caractérisés par une absorption large à 690 (A) et 715 nm (B).

La détermination de susceptibilité magnétique donne des résultats variables avec les échantillons, mais on observe, dans tous les cas, un comportement paramagnétique à la température ambiante. Pour l'espèce (A), et compte tenu de la formulation mentionnée

ci-dessus, les résultats expérimentaux conduisent, pour le moment magnétique effectif rapporté à un atome de platine, à des valeurs comprises entre 0,4 et 0,6 μ_B.

En ce qui concerne les spectres infrarouges, on constate une grande analogie de comportement entre (A) et (B). Ils ne diffèrent en effet que par la présence dans le spectre (A), d'une bande large à 315 cm^{-1} (ν_{PtCl}) et par celle, dans le spectre (B), des bandes (1 760, 1 380, 825 et 720 cm^{-1}) caractéristiques d'ions nitrates non coordonnés [9]. Par rapport au coordinat libre, la complexation se traduit par des modifications importantes au niveau des bandes caractéristiques de la fonction amide alors que les bandes relatives au cycle pyridinique ne sont pas affectées. Il apparaît aussi que les deux vibrations ν_{NH_2} (3 280, 3 110 cm^{-1}) observées dans le coordinat libre sont remplacées par une seule absorption (3 300 cm^{-1}) dans (A) et (B). On observe simultanément la disparition des modes de déformation de NH_2 à 1 180, 770 et 630 cm^{-1}. Ces modifications suggèrent la formation d'une liaison entre le platine et le groupement NH de la fonction amide déprotonée. Cependant, un tel mode de liaison devrait affecter de façon diamétralement opposée les bandes « amide I » (ν_{CO}) d'une part et « amide II » (δ_{NH}) et « III » (ν_{CN}) [[10], [11]] d'autre part alors qu'à la complexation ces bandes subissent des déplacements similaires de (1 675 à 1 620, de 1 615 à 1 560 et de 1 380 à 1 290 cm^{-1} respectivement). Ce comportement tendrait donc à impliquer les deux sites (oxygène et azote) de la fonction amide dans la coordination au métal. Un mode de liaison semblable a été déjà suggéré [[2], [5]] et s'est trouvé récemment confirmé par une étude structurale du complexe bleu formé par l'α-pyridone [12] dont la formulation, $(Pt_2(NH_3)_4(C_5H_4NO)_2)_2(NO_3)_5$, présente d'autre part une certaine ressemblance avec celles que nous avons retenues pour les espèces (A) et (B). Il semble donc légitime de considérer ces deux espèces comme des édifices polynucléaires dans lesquels deux molécules de coordinat déprotoné intervenant à la fois par l'oxygène et par l'azote, assureraient un double pont entre deux atomes de platine dans un état d'oxydation fractionnaire, légèrement supérieur à deux. La coordination autour de chaque atome de platine serait complétée par des ions chlorure (A), des molécules d'eau (B) et des groupements hydroxo (A et B). Ceux-ci pourraient offrir une possibilité supplémentaire de pont entre des atomes métalliques; en effet, la bande d'absorption infrarouge observée à 1 025 cm^{-1} dans (A) et (B) pourrait être attribuée à un mode Pt-OH.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) K. A. HOFMANN et G. BUGGE, *Chem. Ber.*, 41, 1908, p. 312.

(2) R. D. GILLAR et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2835.

(3) B. B. BROWN, R. D. BURBANK et M. B. ROBIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5621; 91, 1969, p. 2895.

(4) J. P. DAVIDSON, P. J. FABER, R. G. FISHER Jr., D. MANSY, H. J. PERESIE, B. ROSENBERG et L. VAN CAMP, *Cancer Chemother. Rep.*, 59, 1975, p. 287; B. ROSENBERG, *Ibid.*, 59, 1975, p. 589.

(5) E. I. LERNER, *Ph. D. Dissertation,* Columbia University, 1976.

(6) C. M. FLYNN Jr., T. S. VISWANATHAN et R. B. MARTIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, p. 437.

(7) G. Y. H. CHU, R. E. DUNCAN et R. S. TOBIAS, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 2625.

(8) J. H. BURNESS, M. J. BANDURSKI, L. J. PASSMAN et B. ROSENBERG, *J. Clin. Hem. Oncol.*, 7, 1977, p. 508.

(9) C. C. ADDISON et D. SUTTON, *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 1967, p. 195. B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4222; R. FAGGIANI, B. LIPPERT, C. J. L. LOCK et B. ROSENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 777.

(10) I. S. AHUJA, R. SINGH et C. P. RAI, *J. Coord. Chem.*, 8, 1978, p. 117.

(11) N. NONOYAMA, S. TOMITA et K. YAMASAKI, *Inorg. Chim. Acta.*, 12, 1975, p. 33.

(12) J. K. BARTON, H. N. RABINOWITZ, D. J. SZALDA et S. J. LIPPARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 1827.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation intermoléculaire en milieu polyphosphate d'éthyle* (PPE), *une nouvelle voie d'accès aux dimères de tétralones.* Note (*) de **Jacques Chenault** et **Claude Sainson,** présentée par M. Georges Champetier.

La tétralone-1 et ses homologues sont des intermédiaires fréquents dans la synthèse des composés aromatiques polycondensés. Une étude approfondie du comportement de tétralones-1 en milieu cyclodeshydratant PPE (polyphosphate d'éthyle) est effectuée et nous permet d'obtenir une nouvelle voie d'accès aux dimères de tétralones-1.

Polyphosphate ester (PPE) *was shown to be an effective catalyst for the Fisher synthesis of indoles and as reagent for the Bischler-Naperalski reaction. We have found that* PPE *can also be used to obtain the* 1-*tetralone dimer, with higher yields than those obtained by presently existing methods. We have also drawn a comparison between* PPE *and* PPA (*polyphosphoric acid*) *and, in the same way, we have studied the reaction between* PPE *and* 1-*indanone.*

Une étude antérieure ([1]) a montré que dans les conditions de thermocyclisation des acides aryl butyriques, la tétralone-1 en milieu APP (acide polyphosphorique) conduisait au benzo (*j*) fluoranthène et à ses dérivés diversement hydrogénés, en passant vraisemblablement par un intermédiaire, la (Δ^1 dihydronaphtyl)-2 tétralone-1 ou dimère de la tétralone-1 (I) non isolable au cours de la réaction.

Nous avons donc cherché à préparer (I) dans des conditions plus douces correspondant à une cyclodeshydratation, en utilisant comme réactif le PPE (polyphosphate d'éthyle), connu comme catalyseur efficace dans la synthèse de Fischer des indoles et comme réactif de cyclodeshydratation dans les réactions de Bischler-Naperalski ([2]). Ainsi le chauffage à 80°C durant 2 h de la tétralone-1 en milieu PPE, suivi d'une hydrolyse, nous a permis de préparer et d'isoler la (Δ^1 dihydronaphtyl)-2 tétralone-1 avec un rendement très supérieur à celui obtenu par les méthodes déjà existantes ([3]). Habituellement, la dimérisation de la tétralone-1 par l'acide chlorhydrique gazeux sec s'effectue très lentement; deux jours à une température de 80°C sont nécessaires pour obtenir un rendement de 30 % en produit brut, et une quantité appréciable de produits de résinification.

Dans les mêmes conditions, des tétralones-1 substituées donnent d'excellents résultats, excepté dans le cas des tétralones-1 qui possèdent deux groupements méthyle en position *para* sur le noyau aromatique. Cette observation a déjà été faite pour un autre type de réaction ([4]). De même, nous avons pu constater qu'un groupement méthyle en position 8 sur le noyau aromatique semble avoir un rôle inhibiteur, soit dans la conjugaison du carbonyle avec le noyau aromatique, soit lors de l'approche des réactifs.

PPE
80°C
I

Dans les différents cas que nous avons étudiés, les spectres infrarouges et RMN montrent que l'on n'obtient pas la tétralylidène-2 tétralone-1, mais son isomère la (Δ^1 dihydronaphtyl)-2 tétralone-1 (I).

Différents essais effectués sur la chloro-7 tétralone-1 et la benzosubérone n'ont pas conduit aux produits de condensation intermoléculaire attendus.

Produits obtenus	(%)	°C	t°/h	^1H RMN δ (parties par million)
		tétralone-1		
	60-70 %	132-135	1 h/80°C (*)	8,24 (m, 1, ArH) 7,63-7,24 (m, 7, ArH) 5,88 (t, 1, C=CH) 3,89 (t, 1, —CH adj. CO) 3,21-2,02 (m, 8,) > CH_2
		méthyl-4 tétralone-1		
	50 %	124-126	1 h/80°C (*)	8,12 (m, 1, ArH) 7,60-7 (m, 7, ArH) 5,7 (t, 1, C=CH) 4,1 (t, 1, C—H adj. CO) 3,4-1,8 (m, 6, CH_2, CH cycl.) 1,6-1,1 (2 t, 6, 2 CH_3)
		méthyl-7 tétralone-1		
	30 %/ tétralone-1 total	150-151	1 h/80°C (**)	7,8 (s, 1, ArH) 7,28-6,68 (m, 5, ArH) 5,6 (t, 1, C=CH) 3,7 (t, 1, C—H adj. CO) 3,1-2 (m, 15, CH, CH_2 cycl., CH_3)
		diméthyl-6-8 tétralone-1		
	32 %	162-163	1 h/80°C (*)	7,76 (s, 1, ArH) 7,16 (s, 1, ArH) 6,8 (s, 2, ArH) 5,7 (t, 1, C=CH) 3,83 (t, 1, CH adj. CO) 3-2,2 (m, 20, CH_2 cycl., CH_3)
		diméthyl-5-8 tétralone-1		
-	0 %	–	–	–
		chloro-7 tétralone-1		
-	0 %	–	–	–
		benzosubérone		
-	0 %	–	–	–
		indanone-1		
	40 % (II) 10 % (III)	143-144	25°C avec $CHCl_3$	(*) 2,98 (t, 2 H) 3,45 (t, 2 H) 3,80 (s, 2 H)
	20 % (II) 65 % (III)	–	25°C sans $CHCl_3$	–
III	100 % (III)	F > 300°C	80°C/2 h	–

(*) $CDCl_3$; (**) CCl_4.

Une extension de l'étude au cas de l'indanone-1 nous a permis de préparer sélectivement, en fonction de la température, l'(indane-1 ylidène)-2 indanone-1 (II) et le truxène (III).

PPE

III

II

Dans ce dernier cas, aucune isomérisation de la double liaison n'a été observée.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

(¹) C. SAINSON et J. CHENAULT, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 147.
(²) L. F. FIESER et M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley and Sons, Inc., I, p. 892-894.
(³) M. ORCHIN, L. REGGEL et R. A. FRIEDEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1743.
(⁴) J. M. SPRINGER, C. W. HINMAN, E. J. EISENBRAUN, P. W. K. FLANAGAN et M. C. HAMMING, *J. Org. Chem.*, 35, n° 5, 1970, p. 1260.

Laboratoire de Chimie-IV, U.E.R. Sciences, 45045 *Orléans Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Physisorption de l'hydrogène par un composé d'insertion* ZrS_2Cs_x.

Note (*) de **Lucien Christiany, Hervé Fuzellier, Philippe Lagrange** et **Albert Hérold,** présentée par M. Georges Champetier.

Le composé d'insertion du césium dans le disulfure de zirconium, de formule $ZrS_2Cs_{0,33}$, possède des propriétés de tamis moléculaire vis-à-vis de l'hydrogène. Par contre, l'azote et l'argon ne se fixent qu'en faible quantité. Ces premiers résultats sont comparés à ceux relatifs aux phases MC_{24} (M = alcalin lourd).

The intercalation compound of caesium into layered zirconium disulfide, of formula $ZrS_2Cs_{0,33}$, *presents the molecular sieving effect for hydrogen. Argon and nitrogen are absorbed in far smaller quantities. These first results are compared with those already known for* MC_{24} *type compounds* (M = *heavy alkali metal*).

De même que les composés graphitiques de type MC_{24} (M = K, Rb, Cs) [(1), (2)], le composé lacunaire $ZrS_2Cs_{0,33}$ est susceptible de fixer l'hydrogène à basse température (3). Les atomes insérés entre les feuillets de disulfure sont suffisamment éloignés les uns des autres pour créer dans leur couche des lacunes, reliées entre elles par des canaux accessibles aux molécules de gaz.

La préparation et les données structurales des produits d'insertion des métaux alcalins dans le disulfure de zirconium ont été décrites par Trichet (4).

Ce disulfure est préparé au laboratoire : il se présente sous forme d'une poudre de granulométrie comprise entre 40 et 80 μ. Mis en présence d'une solution bleue de césium dans l'ammoniac liquide, il fixe rapidement et de façon quantitative l'alcalin en même temps qu'un peu d'ammoniac. Celui-ci est désorbé ensuite sous vide à la température ambiante.

Des mesures volumétriques ont permis de tracer un réseau d'isothermes de sorption de l'hydrogène. Le domaine des températures exploré s'étend de 77 à 121 K; les pressions d'équilibre vont de 0 à 700 Torrs.

A saturation, le composé retient 52 cm^3 TPN d'hydrogène par gramme, sous une pression de 700 Torrs à 77 K. Cette valeur maximale observée correspond à un rapport H_2/Cs égal à 1,3, tandis que le composé KC_{24} fixe 130 cm^3 TPN par gramme, soit un rapport H_2/K égal à 1,9.

TABLEAU I

	$ZrS_2Cs_{0,33}$	KC_{24}
Vol. H_2 fixé (cm^3 TPN/g)	52	130
H_2/M	1,3	1,9

Le phénomène est très rapide pour 95 % du volume total d'hydrogène; afin d'atteindre l'état d'équilibre, il faut attendre de quelques minutes à 1 h selon l'échantillon. La figure 1 représente un cycle sorption-désorption et met en évidence une légère hystérèse. La désorption de l'hydrogène n'est pas totale à la température ambiante; un chauffage sous vide à 100°C pendant 1 h est nécessaire pour éliminer la faible quantité de gaz résiduel. Toutefois, plusieurs cycles sorption-désorption peuvent être réalisés avant qu'une diminution sensible de la capacité du tamis (limitée toutefois à 10 %) ne soit observée. La rétention du gaz peut être liée à une mauvaise organisation partielle du réactif entre les feuillets de sulfure (spectre

de dimensions des lacunes étendu) ou à la présence dans l'échantillon de cristallites de « grande » taille (perte de charge).

La chaleur isostérique de sorption de l'hydrogène a été calculée à partir des isothermes grâce à l'équation de Clapeyron-Clausius. Celle-ci ne dépend pas de la température dans le

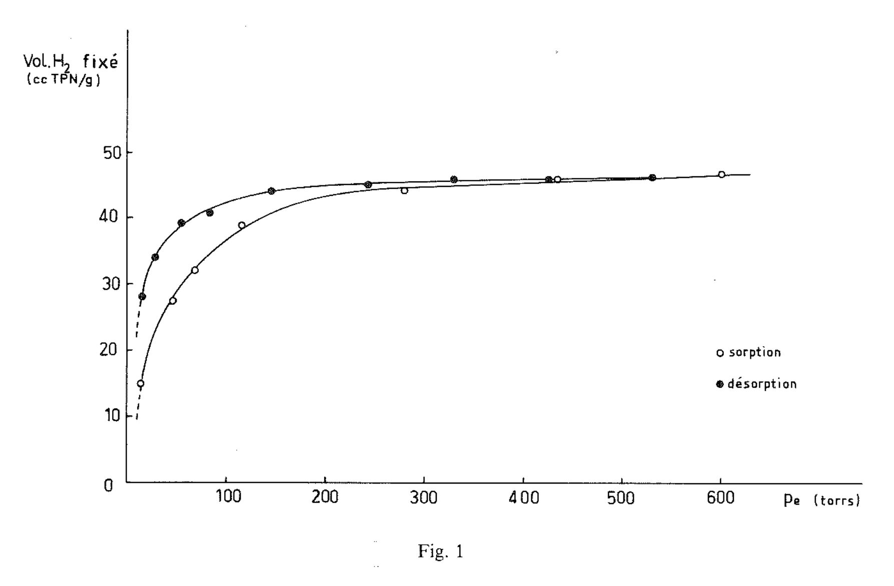


Fig. 1

domaine exploré. Par contre, elle est fonction du taux de remplissage θ ([5]) du tamis (voir *fig* 2). La valeur maximale de $-\Delta H$ est de $2,8 \pm 0,1$ kcal/mole pour un taux voisin de 0,5. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle observée lors de la sorption de l'hydrogène par KC_{24}; elle s'en distingue toutefois par la position de son maximum : en effet, celui-ci est atteint pour $\theta = 1$, dans le cas du composé KC_{24}.

L'argon et l'azote ne sont que faiblement fixés par le composé. Le tableau 2 indique les volumes de sorption dans des conditions de température et de pression d'équilibre similaires pour les deux composés $ZrS_2Cs_{0,33}$ et CsC_{24}.

TABLEAU II

	N_2	Ar	H_2 ([a])	He ([a])
$ZrS_2Cs_{0,33}$ vol. (cm³ TPN/g) 81 K, $p/p_0 = 0,3$	3	4	47	0
CsC_{24} (2) à saturation	69	75	106	0

([a]) Pression à l'équilibre 200 Torrs.

En raison des faibles quantités fixées, on peut penser que la sorption de ces deux gaz n'est que superficielle et ne met pas en jeu de phénomène de tamis moléculaire. Ceci est d'autant plus probable que les conditions expérimentales sont très proches de celles que l'on emploie généralement au cours de mesures de surface BET. D'autre part, un refroi-

dissement progressif à partir de la température de 180 K n'accroît pas la quantité de gaz physisorbé, ainsi qu'on l'observe pour l'azote dans KC_{24} ([1]).

Les lacunes, accessibles à l'hydrogène, ne le sont donc pas aux molécules de plus grand diamètre. Il semble que ce produit constitue un tamis moléculaire plus spécifique que ne le sont les composés graphitiques.

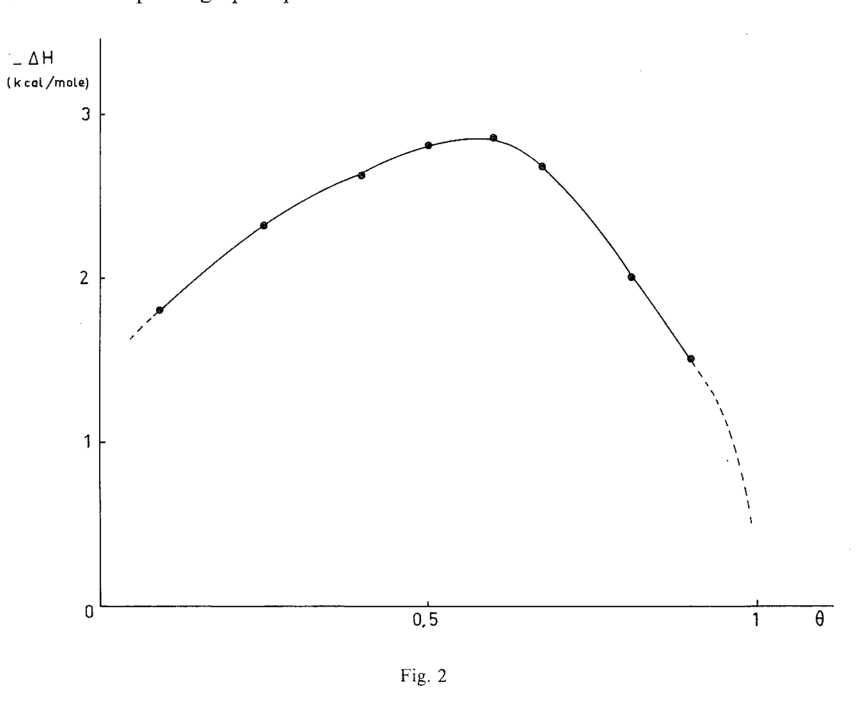


Fig. 2

Les travaux en cours ont pour but d'étudier l'influence de divers paramètres (température de préparation, granulométrie) sur la physisorption et d'établir la relation entre la capacité et la structure du tamis.

(*) Séance du 30 octobre 1978.

([1]) K. WATANABE, T. KONDOW, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 333, 1973, p. 51.
([2]) P. LAGRANGE, A. METROT et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 765.
([3]) M. H. PORTMANN et P. LAGRANGE, Travaux non publiés.
([4]) L. TRICHET, *Thèse de Doctorat*, Nantes, C.N.R.S. n° A.O. 8778, 1973.

([5]) Le taux de remplissage θ est défini comme le rapport entre le volume de gaz fixé et le volume de gaz que fixe le tamis, à la saturation.

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée, Université de Nancy-I,
Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagramme d'état de la réaction de Bray.*
Note (*) de **Josette Chopin-Dumas,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Le diagramme d'état de la réaction de Bray a été établi à l'aide d'un réacteur à flux, dans l'espace des contraintes [KIO_3], [H_2SO_4] et T. La contrainte température, jusqu'ici négligée, joue un rôle prépondérant dans la division du diagramme en deux sous-ensembles : sur la surface de séparation, la période des oscillations présente une singularité en fonction de la température.

Experimental proof is given that the space diagram [KIO_3], [H_2SO_4], T *of the Bray reaction, measured in an flow through reactor probably consists in two contiguous volumes. On the separating surface, the behavior of the oscillation period as a function of the temperature exhibits a singularity.*

La réaction de Bray ([1]) ne met en jeu que trois produits H_2O_2, KIO_3 et H_2SO_4 ou $HClO_4$. De nombreuses réponses ([2]) ou variables mesurées ont été étudiées et récemment passées en revue ([3]). En revanche, le rôle des contraintes ([2]) ou variables contrôlées n'a pas été systématiquement abordé, à l'exception des travaux de Peard et Cullis ([4]). Celui de la température-contrainte a particulièrement été négligé ([5]) et s'avère important.

Diagramme d'état. — Nous établissons le diagramme d'état ([2]) ou domaine d'existence des états oscillants entretenus de la réaction de Bray dans l'espace de trois contraintes [KIO_3], [H_2SO_4] et T. La concentration de H_2O_2 qui semble n'avoir qu'un rôle secondaire ([3]) est maintenue égale à 0,200 mole.l^{-1}; la température et [KIO_3] sont arbitrairement limités

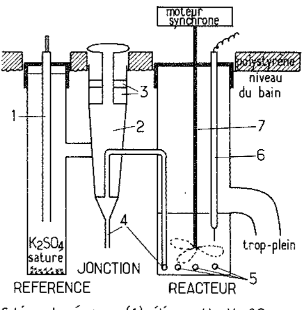
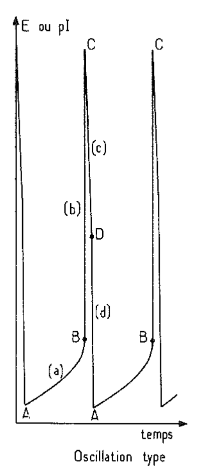


Schéma du réacteur : (1) élément Hg-Hg_2SO_4 (2) boisseau à voie coudée (*) (3) étanchéité : K_2SO_4 saturé recouvert d'huile (4) alimentation en H_2SO_4 (5) autres alimentations (6) électrode à fil de Pt (7) agitateur 3 pales (*) ce type de jonction à interfaces renouvelés est plus fiable à haute température que le pont d'agar précédemment employé [5]

Fig. 1



AB étape a*, lente, de consommation de [I^-]**
BC étape b, très rapide de consommation de I^-
CD étape c, rapide, de production de I^-
DA étape d, très rapide de production de I^-

** durée de (a+b) supérieure à (a+c)

* durée de a supérieure à 88 % des périodes de 5 min et plus, 78 % des périodes de 2 min et plus, 40 % des périodes inférieures à 1 min.

Fig. 2

à 95°C et 0,160 mole.l^{-1}. L'éclairement est nul, le milieu agité à 600 tr.mn^{-1}. Le réacteur entretenu (*fig.* 1) permet d'éviter toute perturbation de l'atmosphère (~ 70 ml) thermorégularisée sous pression ambiante, qui s'établit au-dessus de la solution (~ 35 ml). Le temps de renouvellement τ du réacteur ([2]) est fixé primitivement à 10,15 mn; son influence sur le diagramme d'état peut ensuite être présentée comme un déplacement ([7]) du diagramme dans l'espace des contraintes [KIO_3], [H_2SO_4] et T. Une seule réponse suffit pour établir ce diagramme ([2]). Nous sélectionnons le potentiel E d'une électrode de platine par rapport à $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ saturé. La forme des oscillations de E (*fig.* 2) s'apparente fortement

à celle de *p*I, du fait que les couples redox H_2O_2/O_2 et H_2O_2/H_2O ne gouvernent pas le potentiel de platine en présence de I_2/I^- ([8 a]) ou simplement en milieu acide ([8 b]).

Les figures 3 et 4 représentent des projections du diagramme d'état. Le domaine oscillant est à l'intérieur des surfaces matérialisant les transitions entre états oscillants et non oscillants. Quelques valeurs de périodes sont indiquées sur ces figures.

TRANSITIONS ENTRE ÉTATS OSCILLANT ET NON OSCILLANT. — En comparant la forme des oscillations prétransitionnelles à celle obtenue loin des frontières du domaine oscillant (*fig.* 2), en tenant compte aussi de la période et de l'amplitude, on peut classer les transitions observées en deux groupes : γ et α.

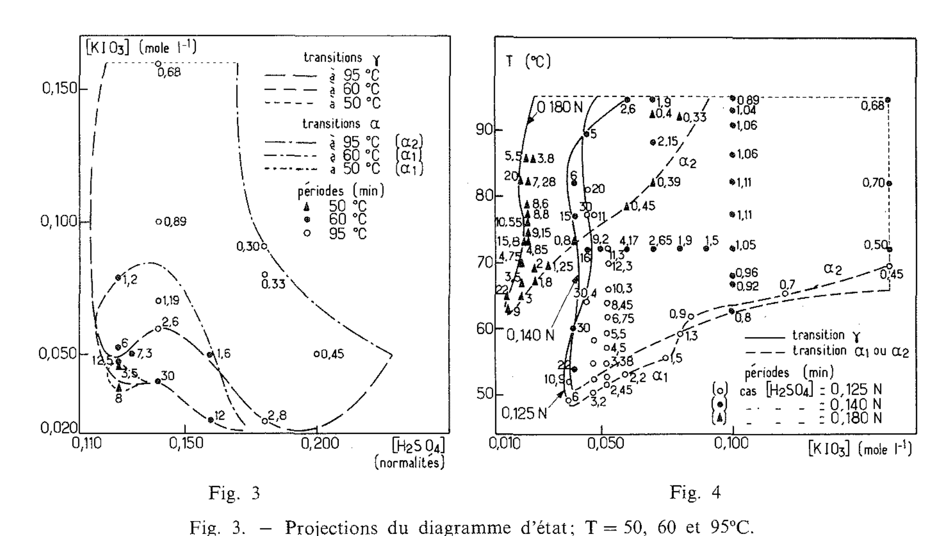


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Projections du diagramme d'état; T = 50, 60 et 95°C.

Fig. 4. — Projections du diagramme d'état; $[H_2SO_4]$ = 0,125, 0,140 et 0,180 N.

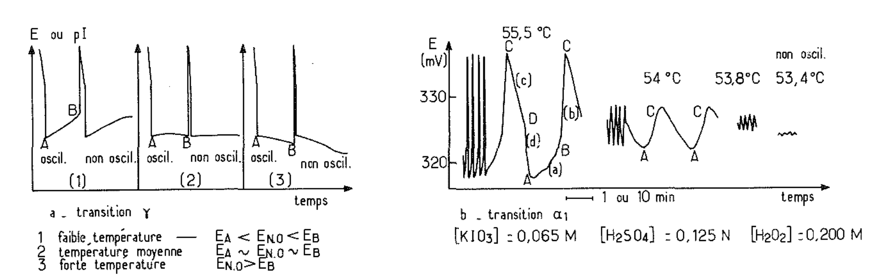


Fig. 5. — Transition γ. Fig. 6. — Transition α_1.

L'approche de la transition γ se manifeste par une augmentation brutale de la période (*cf.* par exemple les figures 9 ou 11). Elle est de première espèce ([8]) (disparition brutale des oscillations) et renversable (s'inversant pour une même valeur des contraintes). L'interruption de l'état oscillant se produit à un niveau élevé de $[I^-]$ [après l'étape *d* ou en cours d'étape *a* (*fig.* 2), suivant l'instant du changement de contraintes], et le retour à l'état oscillant correspond à une consommation brutale de I^- (étape *b*). A température élevée, de plus, on note un changement dans la forme des oscillations avant transition (*fig.* 5).

Les transitions α sont relatives à des états oscillants de faible période. Deux cas se présentent suivant que les contraintes ont faibles ou fortes valeurs. Aux faibles valeurs de $[KIO_3]$, $[H_2SO_4]$ et T des figures 3 et 4, la transition α_1 (*fig.* 6) est de deuxième espèce [8]. L'amortissement progressif des oscillations s'accompagne, en outre d'une inversion dans les durées respectives de production ($c + d$) ou de consommation ($a + b$) de I^- (*fig.* 6, 54°C) par rapport à l'oscillation type (*fig.* 5 ou 6 à 55°C). C'est cette forme d'oscillation de I^- que Noyes et coll. [3] observent à « forte acidité », les oscillations à « faible acidité » étant celles de prétransition γ. A fortes valeurs des contraintes des figures 3 et 4, la transition α_2 (*fig.* 7 et 8) est caractérisée par l'apparition d'oscillations intermédiaires jusqu'à disparition brutale de l'oscillation primitive [transition de première espèce [8]]. Au cours d'une transition α_2, l'oscillation cesse à un niveau moyen de I^- (après l'étape c) et reprend par production de I^- (étape d).

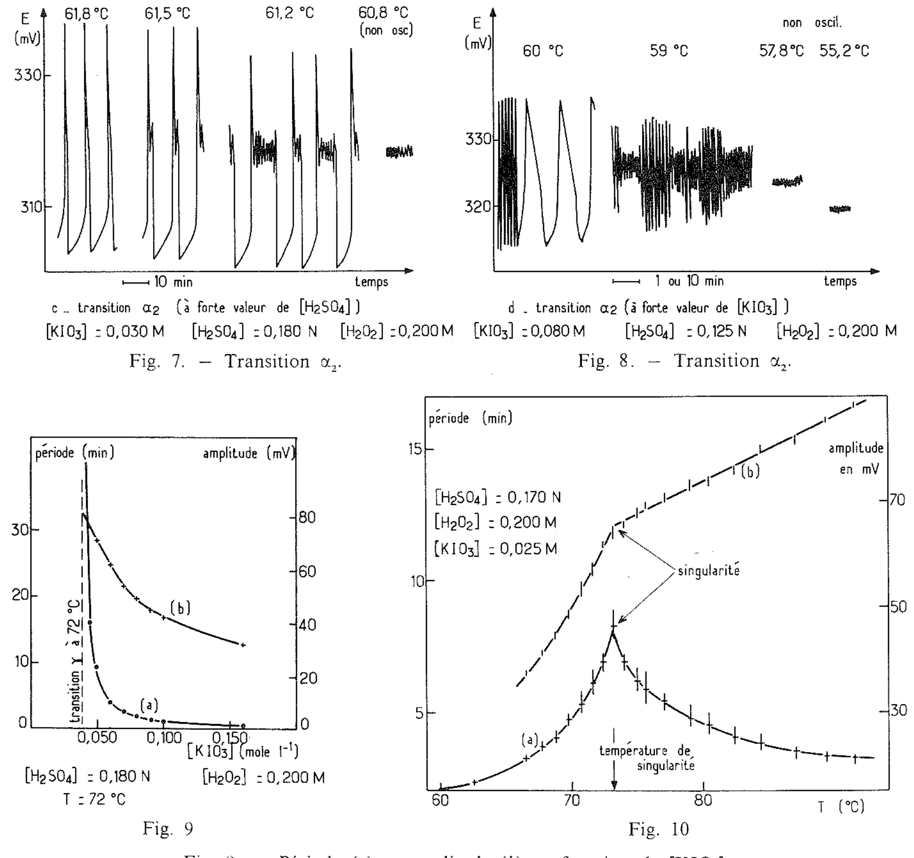


Fig. 7. — Transition α_2.

Fig. 8. — Transition α_2.

Fig. 9. — Période (a) et amplitude (b) en fonction de $[KIO_3]$.

Fig. 10. — Période (a) et amplitude (b) en fonction de T.

Division du diagramme en sous-ensembles. — Le comportement de la fréquence et de l'amplitude des oscillations en fonction de la température (*fig.* 10) révèle un fait inédit : l'existence de *singularités* à des *températures de singularité* (T_s), en relation avec la compo-

sition (*fig.* 11). Il semble que l'ensemble des états oscillants matérialisés par le diagramme d'état puisse être divisé en deux sous-ensembles caractérisés par des valeurs positives de $\partial v/\partial$ [ ] (*fig.* 9) mais des signes opposés de $\partial v/\partial T$ (*fig.* 10 et 11). On a représenté en figure 12 la ligne de séparation des deux sous-ensembles, c'est-à-dire le lieu des températures de singularité relevées sur la figure 11 et rapportées sur une projection T, [KIO_3] (*fig.* 4) du diagramme d'état. La figure 12, où des droites verticales d'égale composition intersectent la surface du domaine oscillant en un nombre variable de points dont trois tangents (G_1, G_2, G_3), permet aussi de comprendre les courbes de la figure 11, en reconnaissant au point G_2 un rôle prépondérant sur les singularités.

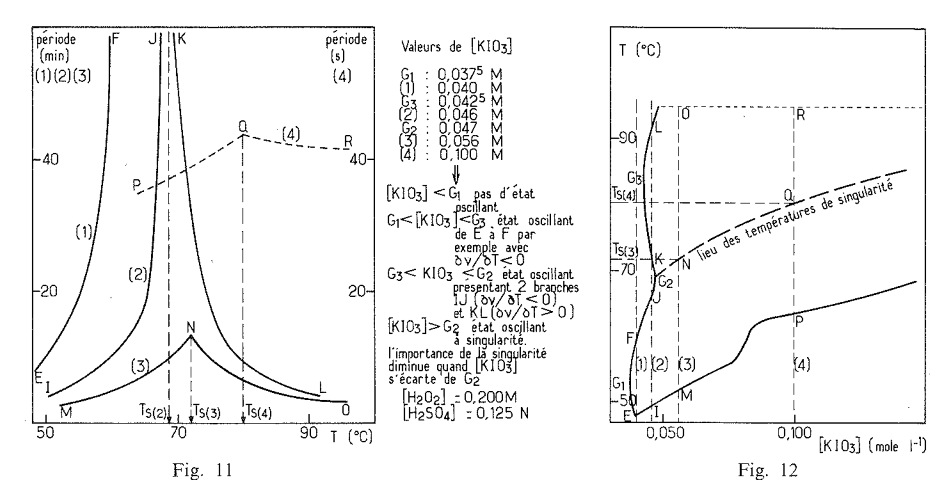


Fig. 11 Fig. 12

Fig. 11. — Influence de la composition (en | KIO_3 |) sur les courbes période $= f(T)$.

Fig. 12. — Lieu des températures de singularités (T_s) sur la projection T, [KIO_3] du diagramme d'état.

Il est tentant de supposer des mécanismes de réaction différents dans les deux sous-ensembles et d'orienter les recherches vers leurs caractérisations.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

(¹) W. C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1262.

(²) (*a*) A. Pacault, *Far from Equilibrium*, Springer-Verlag, 1979; (*b*) A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanusse et A. Rossi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

(³) K. R. Sharma et R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 4345.

(⁴) M. G. Peard et C. F. Cullis, *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 616.

(⁵) Températures utilisées : 50 à 60°C.

(⁶) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 157.

(⁷) J. Chopin-Dumas (à publier).

(⁸) (*a*) I. H. S. Henderson, E. G. Loyering, R. L. Haines et E. J. Casey, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 164; F. S. Feates et S. Knight, *Trans. Farad. Soc.*, 56, 1960, p. 1680; (*b*) J. O. M. Bockris et L. F. Oldfield, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 249.

(⁹) P. de Kepper, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 25.

Centre de Recherches Paul-Pascal, Domaine universitaire, 33405 Talence Cedex.

CATALYSE. — *Catalyseurs à base de fer : influence de la nature du support sur la réductibilité du fer et sur l'activation de l'hydrogène.* Note (*) de **Jean-Alain Dalmon, Roger Dutartre** et **Guy-Antonin Martin,** présentée par M. Paul Laffitte.

La réductibilité du fer dépend de la nature du support. Elevée sur ThO_2, elle est plus faible sur SiO_2, MgO et Al_2O_3 et semble dépendre de la solubilité de l'oxyde de fer dans le support. Les volumes d'hydrogène activé selon le processus redox mis en évidence au cours d'une étude précédente, $Fe^{n+} + (n/2) H_2 = Fe^0 + n H^+$ sont importants sur Fe/Al_2O_3, Fe/MgO et Fe/ThO_2 et très faibles sur Fe/SiO_2, peu actif par ailleurs dans la réaction de synthèse Fischer-Tropsch.

As shown by magnetic methods, iron is easily reduced in the metallic state when supported on ThO_2. *The reducibility is smaller for* Fe/SiO_2, Fe/Al_2O_3 *and* Fe/MgO, *probably because of the solubility of iron oxides into the support. Hydrogen is activated according to the redox process previously reported,* $Fe^{n+} + (n/2) H_2 = Fe^0 + n H^+$, *where* H^+ *ions are trapped by basic sites of the catalyst. Corresponding hydrogen volumes are large in the case of* Fe/Al_2O_3, Fe/MgO *and* Fe/ThO_2 *and very small for* Fe/SiO_2, *which are known to be respectively active and inactive in the Fischer-Tropsch reaction.*

Au cours d'un précédent travail [([1]), ([2]), ([3])] consacré à l'étude de catalyseurs de fer déposés sur magnésie, Fe/MgO, nous avons établi les faits suivants :

— la réduction du fer, jusqu'à l'état métallique, dans un courant d'hydrogène n'est que partielle dans les conditions utilisées (elle ne dépasse pas 70 p. cent à 1 300 K);

— la plus grande partie de l'hydrogène est activée selon le processus redox suivant :

$$Fe^{n+} + \frac{n}{2} H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Fe^{0\cdot} + n H^+$$

dans lequel les ions H^+ sont en interaction avec les sites basiques de la magnésie pour former des groupes hydroxyle. Le départ de l'hydrogène retenu par le solide, par pompage à des températures croissantes, s'accompagne d'une baisse d'aimantation à saturation liée à la disparition de Fe^0 selon la réaction 1 (courbe 1 de la figure 2). L'addition subséquente d'hydrogène provoque un effet magnétique inverse ([1]), selon la réaction 2.

Nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure ces résultats peuvent être étendus à d'autres masses de contact à base de fer, et dans cette Note nous rapportons quelques résultats préliminaires obtenus sur des catalyseurs de fer déposé sur thorine (Fe/ThO_2), sur alumine (Fe/Al_2O_3) et sur silice (Fe/SiO_2).

L'échantillon Fe/ThO_2 est préparé par la méthode de coprécipitation déjà mise en œuvre pour l'obtention de Fe/MgO ([3]) : une solution d'ammoniaque (0,2 l H_2O, et 0,05 l NH_4OH de densité 0,9) est ajoutée à 1 l d'eau ayant dissous 2,8 g de Fe $(NO_3)_3$, 9 H_2O et 105 g de Th $(NO_3)_4$, 6 H_2O. Le catalyseur Fe/SiO_2 est obtenu en faisant réagir 4 g de silice « Aerosil Degussa » avec une solution de 0,5 l contenant 80 g de Fe $(NO_3)_3$, 9 H_2O. Fe/Al_2O_3 est préparé en mettant en contact 20 g d'alumine « Degussa » prétraitée à l'ammoniaque avec une solution de 0,75 l à 3,9 g/l de $FeCl_3$. Les teneurs respectives sont de 2, 11 et 3 p. cent en poids de fer. Certaines expériences ont également été effectuées à partir de α-Fe_2O_3 non supporté obtenu par addition de NH_4OH à une solution de nitrate ferrique ([4]). La réduction des divers ascendants est conduite dans un courant d'hydrogène de 2 l/h pendant 15 h. L'aimantation est mesurée dans un électro-aimant (21 kOe) par la méthode d'extraction axiale ([3]), à la température du laboratoire. Compte tenu du diamètre important des grains de fer, ces conditions suffisent à assurer la saturation magnétique de l'échantillon. La quantité de fer métallique présente après réduction et dont on déduit le degré de réduction est estimée d'après la mesure de l'aimantation à saturation ([3]).

Les variations du degré de réduction des différents composés avec la température sont représentées sur la figure 1. La réductibilité du fer est maximale lorsque le support est ThO_2 et minimale lorsque celui-ci est Al_2O_3. Cette différence de comportement est vraisemblablement due à la solubilité de Fe^{3+} dans le support : faible dans ThO_2 par suite de la différence

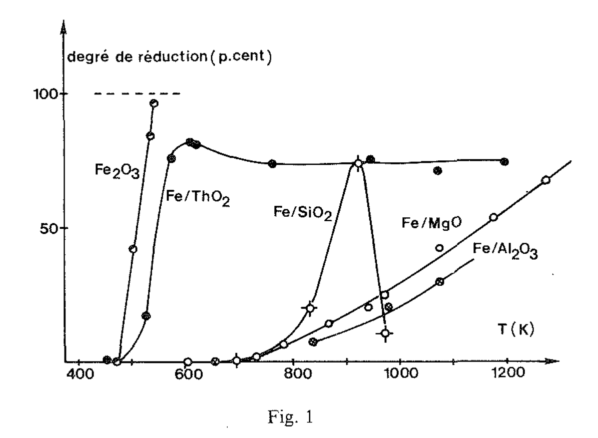


Fig. 1

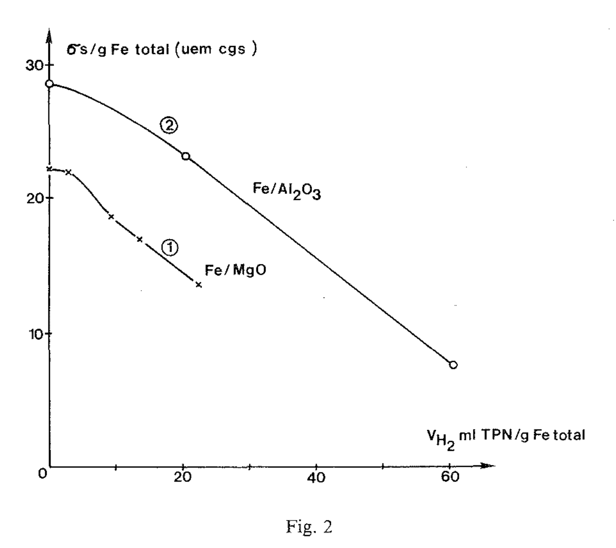


Fig. 2

des rayons ioniques et des degrés d'oxydation de Fe^{3+} et Th^{4+} ([5]), elle serait nettement plus élevée dans Al_2O_3, Al^{3+} ayant la même valence, et un rayon ionique comparable. La courbe de réduction relative à Fe/SiO_2 présente un maximum vers 920 K, vraisemblablement dû à la formation, au-delà de cette température, de l'orthosilicate ferreux orthorhombique, Fe_2SiO_4, comme le montre l'analyse radiocristallographique.

Les variations de l'aimantation à saturation de Fe/Al_2O_3 réduit à 820 K avec le volume d'hydrogène dégazé par pompage à 670 et puis 820 K, sont représentées sur la figure 2. La courbe obtenue est qualitativement semblable à celle relative à Fe/MgO (courbe 1). Les pentes sont approximativement égales, particulièrement dans la région correspondant

aux forts volumes gazeux (respectivement 1,55 et 1,5 μ_B par molécule désorbée). Le volume d'hydrogène mis en jeu est plus élevé que dans le cas de Fe/MgO; il correspond à 60 ml TPN/g Fe total, ou à 450 ml TPN/g Fe métallique. Une réadsorption de H_2 vers 700 K produit un effet magnétique inverse, comme dans le cas de Fe/MgO. Des résultats similaires sont observés sur Fe/ThO_2 réduit à 670 K; le volume d'hydrogène dégazé est d'environ 9 ml TPN/g Fe total et la baisse d'aimantation à saturation correspondante de 1,3 μ_B/H_2, valeur proche de celles observées dans le cas de Fe/MgO et Fe/Al_2O_3.

Par contre, le volume d'hydrogène est beaucoup plus faible pour Fe/SiO_2 : la valeur maximale (0,6 ml TPN/g Fe total) est observée lorsque l'échantillon est réduit vers 820 K.

Ces expériences montrent que l'hydrogène peut être activé par les catalyseurs Fe/Al_2O_3 et Fe/ThO_2 selon le processus redox mis en évidence au cours des études précédentes sur Fe/MgO. Il est intéressant de noter que les catalyseurs de fer supporté qui activent l'hydrogène selon ce processus, ont des performances intéressantes en synthèse Fischer-Tropsch (Fe/Al_2O_3, Fe/MgO, Fe/ThO_2), alors que Fe/SiO_2, qui n'active pas l'hydrogène, est peu actif du point de vue catalytique. Ceci suggère que le mécanisme redox d'activation de l'hydrogène peut jouer un rôle essentiel dans les réactions de synthèse Fischer-Tropsch. Il semble donc, pour conclure, que les principales caractéristiques observées sur Fe/MgO soient générales, et que les catalyseurs à base de fer, actifs en synthèse Fischer-Tropsch doivent être considérés comme des mélanges de fer à l'état métallique et à l'état ionique en interaction avec des groupes hydroxyle, susceptibles d'activer l'hydrogène selon le processus redox précédemment décrit.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) R. Dutartre, M. Primet et G. A. Martin, *React. Kinet. Katal. Lett.*, 3, 1975, p. 249.

(2) P. Bussière, R. Dutartre, G. A. Martin et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1133.

(3) R. Dutartre, P. Bussière, J. A. Dalmon et G. A. Martin, *J. Catal.*, 1978 (sous presse).

(4) J. Deportes, J. M. Rebouillat, R. Dutartre, J. A. Dalmon et G. A. Martin, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1393.

(5) B. Claudel, Y. Trambouze, P. Turlier et J. Véron, *Les Solides finement divisés*, Direction de la Documentation française, Paris, 1969, p. 79.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. – *Application de la RMN à la détermination du mécanisme de conduction dans trois électrolytes solides de structure feuilletée.* Note (*) de **Jean Sénégas, Anne-Marie Villepastour** et **Claude Delmas,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

La mobilité du lithium dans trois électrolytes solides de structure dérivée du type CdI_2 : Li_8SnO_6, Li_7NbO_6 et $Li_6In_2O_6$ a été étudiée entre 170 et 500 K. Elle résulte essentiellement dans Li_7NbO_6 et $Li_6In_2O_6$ de la présence de lacunes octaédriques dans les feuillets oxygénés. Pour Li_8SnO_6, en l'absence de celles-ci, ce sont les lithiums en sites tétraédriques qui ont la mobilité la plus importante.

The lithium ion mobility in three solid electrolytes of CdI_2*-derived structure,* Li_8SnO_6, Li_7NbO_6 *and* $Li_6In_2O_6$ *has been studied by NMR from* 170 *to* 500 K. *The octahedral vacancies in the lattice sheets of* Li_7NbO_6 *and* $Li_6In_2O_6$ *have a predominant influence on the conductivity mechanism. In* Li_8SnO_6, *which has no such vacancies, the lithium ions situated in the tetrahedral sites have the highest mobility.*

Une étude par RMN a été menée sur trois composés à couches de structure dérivée du type CdI_2. Leur formulation est $Li_6^{tétr}[Li_u A_v \square_w]^{oct} O_6$, où A = Nb, Sn ou In et $u+v+w=3$. Ils comportent un empilement hexagonal compact oxygéné dans lequel tous les sites tétraédriques entre feuillets adjacents sont occupés par des ions lithium [([1]), ([2])]. Ils se distinguent par le taux d'occupation différent des sites octaédriques. Les résultats obtenus complètent les mesures d'impédance complexe réalisées par ailleurs ([3]).

ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES IONS Li^+ PAR RÉSONANCE EN CHAMP CONTINU. – Pour les trois phases étudiées l'allure gaussienne des raies de résonance de 170 à 300 K traduit la rigidité du réseau des ions Li^+.

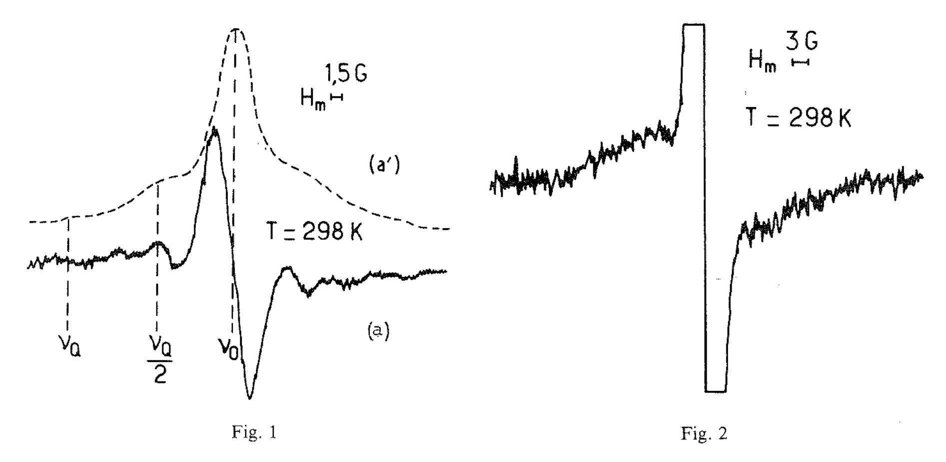


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. – Raie de résonance de Li_8SnO_6. (*a*), raie dérivée; (*a'*), raie intégrée; H_m, modulation du champ H_0 ($\nu_0 = 20$ MHz).

Fig. 2. – Raie de résonance de Li_7NbO_6, signal surmodulé ($\nu_0 = 20$ MHz).

Pour Li_8SnO_6 la forme de raie obtenue caractérise pour ^7Li un effet quadripolaire du premier ordre (*fig.* 1). La faible valeur de la constante de couplage quadripolaire mesurée sur la raie intégrée $\nu_Q = 84$ KHz ne permet pas d'observer d'éclatement du second ordre de la raie centrale, même pour une fréquence de 4,5 MHz. Les satellites des transitions $-1/2 \rightarrow -3/2$ et $1/2 \rightarrow 3/2$ sont en revanche nettement visibles.

Entre 350 et 480 K, on constate une diminution progressive de l'intensité des pics satellites. Vers 380 K apparaît une raie fine, dont l'intensité augmente au détriment de la raie large jusqu'à 480 K.

Pour Li_7NbO_6 l'effet quadripolaire est fortement atténué (*fig.* 2). Le rétrécissement de la raie débute à 320 K pour atteindre sa valeur limite à 430 K.

L'éclatement quadripolaire n'est pas observable dans le spectre de $Li_6In_2O_6$. Le rétrécissement de la raie intervient entre 310 et 410 K.

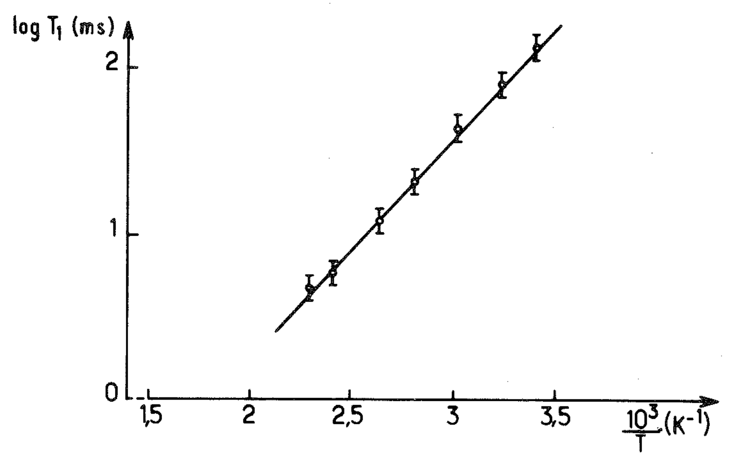


Fig. 3. — Variation thermique du logarithme de T_1 le plus court pour Li_7NbO_6 (E = 0,26 eV).

ÉVOLUTION THERMIQUE DU TEMPS DE RELAXATION SPIN-RÉSEAU T_1. — Elle a été étudiée principalement sur Li_7NbO_6, la phase la plus conductrice, pour $\nu_0 = 20$ MHz. Pour les deux autres phases, les ordres de grandeur de T_1 (quelques centaines de millisecondes pour $Li_6In_2O_6$ et quelques secondes pour Li_8SnO_6) permettent cependant de comparer valablement les mobilités respectives des ions Li^+.

Pour Li_7NbO_6 coexistent deux temps de relaxation spin-réseau, l'un deux fois plus court environ que l'autre, la variation thermique en est représentée à la figure 3.

ÉVOLUTION DU T_1 EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE. — Le comportement en fréquence déterminé à température fixe pour Li_7NbO_6 est caractérisé par une variation linéaire de T_1 avec $\nu_0^{1/2}$ (*fig.* 4). Le modèle B.P.P. ([4]), qui prévoit une variation en ν_0^2 aux basses températures n'est donc pas applicable.

DISCUSSION. — Li_8SnO_6. — Cette phase peut se formuler $Li_6^{tétr}(Li_2Sn)O_6^{oct}$ ($u=2$, $v=1$, $w=0$). L'effet quadripolaire observé, très sensible à un environnement dissymétrique, peut raisonnablement être attribué au lithium octaédrique dont le site serait donc plus déformé que celui de $Li^{tétr}$. Cette hypothèse est fortement corroborée par les spectres de deux autres phases : la structure quadripolaire s'atténue pour Li_7NbO_6 où le taux de lithium octaédrique diminue de moitié, puis disparaît dans $Li_6In_2O_6$ où il s'annule. Les couplages quadripolaires affectant le lithium tétraédrique semblent trop faibles pour provoquer un éclatement de la raie de résonance.

A partir de 380 K les mouvements du lithium modulent les interactions dipolaires, ce que traduit l'apparition d'une raie fine. La diminution d'intensité de la raie centrale et des satellites, qui ne s'accompagne ni d'un élargissement ni d'un déplacement, implique une diminution du temps d'occupation des sites octaédriques, donc un échange entre les deux types d'ions Li^+.

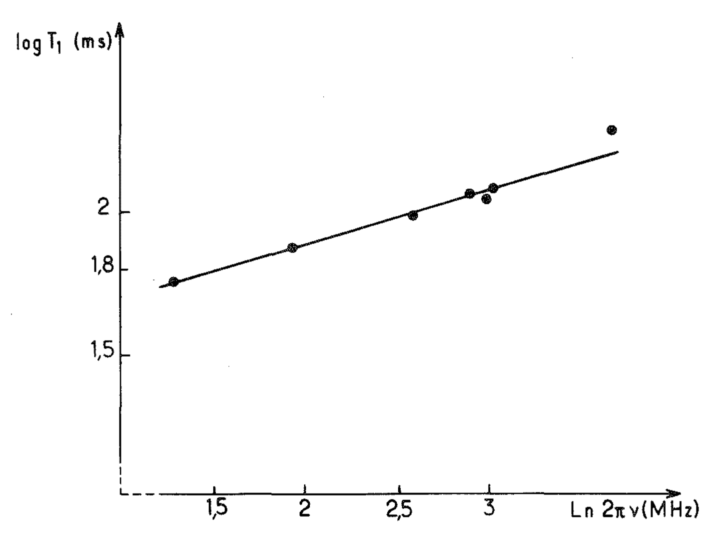


Fig. 4. — Variation du logarithme de T_1 court en fonction du logarithme de la fréquence pour Li_7NbO_6.

La température à laquelle le spectre quadripolaire se réduit à une raie fine unique est plus élevée que celle des deux autres phases. Ceci est en accord avec la plus faible conductivité de Li_8SnO_6. L'absence de lacunes octaédriques disponibles à l'intérieur des feuillets $(Li_2Sn)^{oct}$ en est bien entendu la première explication. Ce serait donc le lithium tétraédrique qui serait le plus mobile, au moins à basse température.

Li_7NbO_6. — Dans les feuillets un site octaédrique disponible sur deux seulement est occupé par le lithium, ce que symbolise l'écriture $Li_6^{tétr}[LiNb\,\square]\,O_6^{oct}$ ($u=v=w=1$). La plus faible intensité de l'épaulement quadripolaire résulte de cette diminution, qui permet une conduction coplanaire $Li^{oct} \rightarrow \square$ non négligeable même à basse température. La plus faible valeur de T_1 peut être attribuée à ce mécanisme.

Un argument en faveur de ce mécanisme diffusif est l'influence de la fréquence sur ce T_1. La variation observée, linéaire avec $\nu_0^{1/2}$, est intermédiaire entre celle du modèle B.P.B. (en ν_0^2) et celle, indépendante de la fréquence, constatée pour des chaînes monodimensionnelles par Follstaed et Richards dans $LiAlSO_4\ \beta$ (5). Elle plaide en faveur de la bidimensionnalité de la conductivité.

La structure du réseau suggère néanmoins l'existence d'autres barrières de potentiel correspondant à des sauts qui peuvent être schématisés ainsi

$$\text{couche oxygénée} \rightarrow \frac{Li^{oct} \rightarrow \square^{oct}}{Li^{tétr} \quad Li^{tétr}} \xrightarrow{(a)} \frac{Li^{oct}\,Li^{oct}}{Li^{tétr}\,\square^{tétr}} \xrightarrow{(b)} \frac{Li^{oct}\,Li^{oct}}{\square^{tétr}\,Li^{tétr}}.$$

Le saut de type (*a*) implique le franchissement d'une couche anionique, il est donc plus improbable que le précédent, mais il commande l'ensemble du processus (*a*, *b*) : le saut de $Li^{tétr}$ dans une lacune tétraédrique libérée est en effet aisé, qu'il s'effectue ou non par une lacune octaédrique intermédiaire. Au processus (*a*, *b*) va correspondre le temps de relaxation le plus lent.

$Li_6In_2O_6$. — Il n'y a plus de Li^+ en sites octaédriques comme l'indique la formulation, $Li_6^{tétr}[In_2\square]^{oct}O_6$ ($u=2$, $v=0$, $w=1$). L'allure du spectre de résonance confirme cette répartition de Li^+ par l'absence de tout effet quadripolaire. La diffusion exige le saut d'un lithium tétraédrique dans un site octaédrique appartenant à une couche différente [processus (*a*, *b*) analogue à celui de Li_7NbO_6]. Les valeurs des temps de relaxation observés sont en accord avec ce mécanisme de diffusion, elles sont en effet intermédiaires entre celles relatives aux deux autres matériaux.

Ce travail fera l'objet d'une publication détaillée dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 27 novembre 1978.

(1) R. Hoppe et M. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433, 1977, p. 181.

(2) F. Stewner et R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 374, 1970, p. 239.

(3) C. Delmas, F. Guillen, C. Fouassier, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).

(4) N. Bloembergen, E. M. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.

(5) D. M. Follstaed et P. Richards, *Phys. Rev.*, 37, 1976, p. 1571.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude du chélate formé entre l'acide borique et la dopamine par résonance magnétique nucléaire du carbone*-13. Note (*) de **Maurice Pasdeloup** et **Colette Brisson,** présentée par Fernand Gallais.

La structure habituellement proposée pour ce type de chélate est confirmée par les effets observés en résonance magnétique des noyaux ^{13}C. Les variations du déplacement chimique $\Delta\delta$ provoquées par la chélation diminuent quand on s'éloigne des enchaînements C—O—B; $\Delta\delta$ varie ainsi de $-7,9$ à $-2,5.10^{-6}$ pour les atomes de carbone du cycle, alors que ceux de la chaîne latérale ne sont pas affectés.

The ^{13}C NMR *spectra for the chelate between boric acid and dopamine are in agreement with the currently proposed structure for such compounds. The magnitude of the variations* $\Delta\delta$ *in the chemical shifts, due to chelation decreases, as the distance to the* C—O—B *moieties increases:* $\Delta\delta$ *varies from* $-7,9$ *to* $-2,5.10^{-6}$ *for the carbon atoms of the ring whereas the chemical shifts of the side chain carbon atoms are unaffected.*

L'acide borique $B(OH)_3$ est couramment utilisé comme stabilisant des préparations pharmaceutiques à base de catécholamines, substances avec lesquelles il forme, en solution aqueuse, des chélates qui ont été longuement étudiés au moyen de la potentiométrie ([1]).

Ces chélates n'ont au contraire fait l'objet jusqu'ici d'aucune investigation d'ordre structural au niveau moléculaire. On peut certes prévoir que le mécanisme de chélation est semblable à celui qui est proposé entre $B(OH)_3$ et les polyols à partir de quelques études cinétiques ([2]) et spectroscopiques : infrarouge ([3]), Raman ([4]), RMN [([5]), ([6])]. Mais il paraissait cependant souhaitable d'utiliser les possibilités de la RMN pour vérifier que les effets électroniques résultant de la chélation entre $B(OH)_3$ et les catécholamines confirment la structure généralement admise pour ce type de chélates (*fig.*).

Nous avons donc entrepris l'étude de quelques systèmes $B(OH)_3$-catécholamine par la RMN des noyaux ^1H, ^{11}B et ^{13}C. Ce sont les résultats concernant ce dernier noyau dans le chélate 1 : 1 chlorhydrate de dopamine (DA-HCl)/$B(OH)_3$ que nous rapportons dans la présente Note et qui sont, à notre connaissance, les premiers dans ce domaine.

Partie expérimentale. — Des solutions aqueuses sont préparées dans 5 ml de D_2O désoxygénée : l'une à 0,4 M de DA-HCl qui servira de référence, les autres correspondant au mélange DA-HCl (0,4 M) et $B(OH)_3$ (0,8 M). Ces dernières solutions se situent donc très au-delà de la concentration limite au-dessus de laquelle $B(OH)_3$ s'associe en acides polyboriques ([6]). Ces fortes concentrations sont cependant nécessaires pour que le spectromètre à impulsions (22,62 MHz) utilisant la transformée de Fourier fournisse un spectre convenable au bout d'un temps raisonnable, à partir des noyaux ^{13}C en abondance naturelle.

Le pH de ces solutions est ajusté à 6,5 (pD 6,9). Cette valeur a l'avantage d'être du même ordre de grandeur que celle des milieux biologiques et identique à celle utilisée en résonance protonique pour d'autres associations impliquant les catécholamines ([7]).

D'autre part, si on tient compte de la possibilité récemment démontrée ([2]) que les chélates de ce type se forment dès les pH acides, un calcul rapide effectué à partir de la valeur $K = 1,373.10^{-5}$ de la constante de chélation ([1]) montre que dans ces conditions DA-HCl devrait être pratiquement entièrement chélatée.

L'attribution des pics de la dopamine libre est faite conformément à celle qui vient d'être proposée ([8]). Au niveau de la dopamine chélatée, en particulier pour distinguer C_2 de C_5, nous avons utilisé la technique dite « gated decoupling ». La numérotation des différents atomes de carbone de la dopamine est indiquée dans la figure.

Les déplacements chimiques ($10^6 \delta$) sont repérés par rapport au dioxanne en référence interne et décomptés par rapport au TMS positivement vers les champs faibles à l'aide de la relation : $\delta/\mathrm{TMS} = \delta/\mathrm{dioxanne} + 67,4$.

Résultats et discussions. — Le spectre de la solution de référence ne contenant que le chlorhydrate de dopamine libre est parfaitement cohérent avec les valeurs rapportées par ailleurs à pD 2 ([8]), mais on ne retrouve inchangés sur les spectres obtenus à partir des mélanges dopamine-HCl/B $(OH)_3$ que les pics C_7 et C_8 de la chaîne latérale. Les signaux des carbones aromatiques sont tous élargis et déplacés, et ceux caractérisant la dopamine libre ont disparu.

La dopamine est donc effectivement entièrement chélatée bien que le pH de la solution soit encore légèrement acide, ce qui tend à montrer que pour ce chélate, comme pour ceux qui se forment entre B $(OH)_3$ et les polyols, il n'est pas exclu que la chélation puisse s'effectuer directement à partir de B $(OH)_3$ et non obligatoirement en passant par B $(OH)_4^-$ ([2]).

$$B(OH)_3 + (HO)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_3^+ \rightleftarrows (HO)_2B^-(O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_3^+ + H_3O^+$$

Si on opère en milieu basique (pD 9,1), les déplacements chimiques des carbones du chélate ne sont pas modifiés mais l'élargissement des pics est très nettement atténué.

Cette observation peut être rapprochée de celle qui se rapporte à l'existence d'espèces polycondensées du type

```
                         OH
                        /
H2C—O       O—B
 |      \  /      \
 |       B         O
 |      /  \      /
H2C—O       O—B
                        \
                         OH
```

qui a été signalée dans le système B $(OH)_3$/éthanediol-1.2 ([9]) et qui pourraient également se former dans nos mélanges où l'acide borique se trouve à concentration élevée et en excès par rapport à la dopamine. Nous cherchons actuellement à préciser cette question à l'aide de la RMN du bore-11.

Les valeurs des déplacements chimiques caractérisant les différents atomes de carbone de la dopamine chélatée ainsi que leur variation $\Delta_{\text{chélat}}$ provoquée par la chélation et comparée à $\Delta_{\text{déproton}}$ due à la déprotonation sont rassemblées dans le tableau.

Tableau

Déplacements chimiques ($10^6 \delta$) *et leurs variations pour les noyaux* ^{13}C

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
DA – HCl : 0,4 M, B $(OH)_3$: 0,8 M	127,5	110,1	151,2	149,9	109,5	119,5	33,1	41,5
Δ_{chelat}	– 2,6	– 7,3	+ 6,2	+ 6,1	– 7,9	– 2,5	+ 0,3	–
$\Delta_{\text{déproton}}$ ([8])	– 1,2	– 0,2	+ 6,1	+ 4,9	– 1,2	– 3,4	+ 2,0	+ 0,7

Les atomes C_3 et C_4, porteurs des deux groupements OH, sont déplacés de la même quantité vers les champs faibles, ce qui confirme que c'est l'ensemble de la fonction catéchol qui est impliquée dans la chélation. Ces deux sites jouent exactement le même rôle, contrairement à la déprotonation qui s'effectue préférentiellement au niveau de C_3 [8].

La perturbation $\Delta_{\text{chélat}}$ s'exerce en sens inverse sur les autres carbones, mais de façon symétrique à partir des deux sites de chélation qui en sont donc l'origine : blindage important de C_2 et C_5, plus faible pour C_1 et C_6 et effet négligeable au niveau de C_7 et C_8.

Les modifications électroniques susceptibles d'en être la source sont bien qualitativement déductibles du modèle rendant compte de la formation du chélate (*fig.*) : les effets observés, importants au niveau et au voisinage des atomes impliqués dans les deux enchaînements identiques C—O—B, s'amortissent rapidement et également quand on s'en éloigne, pour s'annuler près de l'extrémité de la chaîne latérale.

On se trouve ici dans le cas où un même système de noyaux passe d'un état 1 (dopamine libre) à un état 2 voisin (dopamine chélatée), ce qui justifierait une interprétation plus quantitative de la grandeur $\Delta_{\text{chélat}}$ suivant différents termes [10] :

$$\Delta_{\text{chélat}} = \delta_{\text{él}}^{12} + \delta_{\text{A}}^{12} + \delta_{\text{inter}}^{12},$$

où $\delta_{\text{él}}^{12}$ représente les effets dus à la modification de l'environnement électronique local autour du noyau étudié, δ_{A}^{12} ceux du changement d'anisotropie au voisinage de ce noyau et où $\delta_{\text{inter}}^{12}$ provenant d'interactions différentes avec le solvant peut être négligé.

Bien que le terme $\delta_{\text{él}}^{12}$ puisse à son tour être analysé en diverses contributions, nous nous contenterons, au stade initial où se trouve ce travail, d'observer que les noyaux C_2, C_5 et C_6 résonnent à champ plus fort, comme d'ailleurs les protons qui leur sont associés (résultats non publiés) et comme également C_1. Ce fait semble confirmer une augmentation modulée de la charge électronique à partir des sites de chélation et donc une contribution prédominante du terme $\delta_{\text{él}}^{12}$. Quant au déblindage subi par les noyaux C_3 et C_4, il ne peut s'expliquer que par un effet de voisinage associé à une redistribution de la densité électronique des atomes d'oxygène et suffisamment intense dans le sens opposé à $\delta_{\text{él}}^{12}$ pour provoquer un déplacement global vers les champs faibles.

Si on compare maintenant $\Delta_{\text{chélat}}$ et $\Delta_{\text{déproton}}$, on constate que ces variations sont de même signe pour chaque noyau mais qu'elles se répartissent différemment entre les atomes de carbone de la dopamine. Nous noterons également que la valeur absolue de $\Delta_{\text{chélat}}$ est supérieure à celle de $\Delta_{\text{déproton}}$ qui est souvent considérée comme représentant la limite supérieure des variations de déplacements dues aux phénomènes chimiques. On conçoit que le fait que les déprotonations portent plus ou moins simultanément sur des points situés aux deux extrémités de la molécule entraîne des compensations [8] qui n'interviennent pas lors de la chélation.

En définitive, comme on pouvait s'y attendre pour cette catégorie de coordinats, la chélation s'avère procéder d'un mécanisme moins complexe que la déprotonation.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) P. J. ANTIKAINEN et U. WITIKAINEN, *Finn. Chem. Lett.*, 1974, p. 156.
(2) R. PIZER et L. BABCOCK, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 1677.
(3) R. LARSSON et G. NUNZIATA, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 2156.
(4) R. P. OERTEL, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 544.
(5) T. P. ONAK, H. LANDESMAN, R. E. WILLIAMS et I. SHAPIRO, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1533.
(6) J. KNOECK et J. K. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1730; W. G. HENDERSON, M. J. HOW; G. R. KENNEDY et E. F. MOONEY, *Carbohyd. Res.*, 28, 1973, p. 1.

(7) J. GRANOT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 1539.
(8) R. HARAN, F. NEPVEU-JURAS et J. P. LAURENT, *Org. Magn. Res.*, 1978 (sous presse).
(9) T. PAAL et L. BARCZA, *Acta Chim. Acad. Sc. Hungar*, 87, 1975, p. 33.
(10) G. E. MACIEL, *Topics in Carbon*-13 *NMR Spectroscopy*, G. C. LEVY éd., John Wiley and Sons, New York, 1974.

B. P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex.*
Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,

PHYSICOCHIMIE STRUCTURALE. — *Moments dipolaires et géométrie moléculaire de la méthyl-10 phénothiazine et de la chloro-2 méthyl-10 phénothiazine.* Note (*) de **Claire Levayer, Anne-Marie Galy** et **Jacques Barbe,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont mesuré, dans différents solvants et à différentes températures, les moments dipolaires de la méthyl-10 phénothiazine et de son dérivé chloro-2. L'interprétation vectorielle des résultats dans un modèle incrémentiel s'accorde avec l'existence d'un mélange conformationnel de deux structures limites.

The authors have measured at various temperatures the dipole moments of 10-*methyl and* 2-*chloro* 10-*methyl phenothiazine as solutes in anhydrous benzene and dioxan. They have afterwards calculated the theoretical dipole moments of these compounds using a vectorial molecular incremental addition method. The comparison between experimental and theoretical values agrees with a conformational mixture of two limit conformers referred to as methyl intra or equatorial and methyl extra or axial structures. These results enhance the reliability of the conformational pattern of action lately proposed in order to explain polybiovalency of phenothiazinic drugs.*

Depuis les travaux de Malrieu et Pullman ([1]), le comportement physicochimique des alkyl-10 phénothiazines et, parmi celles-ci, plus précisément, celui de la méthyl-10 phénothiazine dont la formule est schématisée sur la figure suivante, est considéré comme représentatif des dérivés phénothiaziniques N-substitués.

6 4 7 S 5 3 8 10 N 2 9 1 CH_3

Fig. 1

Or, d'une part, un modèle conformationnel ayant été proposé ([2]) pour expliquer la polybiovalence de ces substances dont l'importance clinique doit être soulignée et, d'autre part, de nombreuses divergences étant notées [([1]), ([3])-([6])] à propos de la structure de la N-méthyl phénothiazine, une étude de la conformation de cette molécule en phase dissoute, pour prendre en considération l'état physique de la biophase, nous est apparue indispensable. Nous avons cependant tenu à pratiquer concomitamment l'étude structurale d'un dérivé substitué en 2 à cause de la fréquence et de l'intérêt d'une telle substitution dans les composés thérapeutiquement actifs.

TABLEAU I

Composés	Solvants	Moments dipolaires $t = 10°C$	$t = 25°C$	$t = 37°C$
Méthyl-10 phénothiazine	Benzène	2,11	2,06	2,03
	Dioxanne	2,15	2,18	2,10
Chloro-2 méthyl-10 phénothiazine	Benzène	1,94	1,85	1,79
	Dioxanne	1,92	1,94	1,96

Dans ce but nous avons donc mesuré, successivement aux températures contrôlées à 0,05°C près, de 10, 25 et 37°C, les moments dipolaires de la méthyl-10 et de la chloro-2 méthyl-10 phénothiazine ([7]) en solution dans le benzène anhydre pour une série d'expériences et dans le dioxanne anhydre pour une autre.

Le domaine des fractions massiques exploré était dans les deux cas compris entre 5 et 35.10^{-3}. Les résultats obtenus en utilisant la méthodologie décrite par Guggenheim ([8]) et Smith ([9]) sont rassemblés dans le tableau I. Les moments dipolaires y sont exprimés en unités debyes avec une incertitude moyenne de 0,03 D.

Il convient d'attribuer à l'absence de liaison hydrogène, origine de l'effet dioxannique, la similitude observée entre les valeurs mesurées dans chacun des solvants.

Nous avons ensuite interprété les résultats obtenus en composant vectoriellement les incréments moléculaires qui sont, avec les moments électriques correspondants, présentés dans le tableau II.

TABLEAU II

Incréments	Moments dipolaires
Diphénylsulfure	1,50 D
Diphénylamine	1,08 D
Chlorobenzène	1,59 D
C — N (conjugué)	1,70 D
C — N (non conjugué)	0,80 D

Notre interprétation a été faite en considérant successivement les molécules étudiées dans une structure plane puis pliée autour d'un axe imaginaire joignant les hétéroatomes N et S. Dans ce dernier cas nous avons appelé α l'angle dièdre entre les plans définis par chacun des cycles aromatiques. Nous avons d'ailleurs pu alors faire de multiples suppositions à propos de cet angle. Néanmoins il nous faut, avant d'exposer nos résultats, rappeler qu'à la molécule pliée correspondent deux conformations possibles qui se différencient, comme la figure 2 le montre, par l'orientation dans l'espace de la liaison extracyclique engagée par N — 10. Les deux éventualités sont respectivement notées méthyle extra (I) et méthyle intra (II).

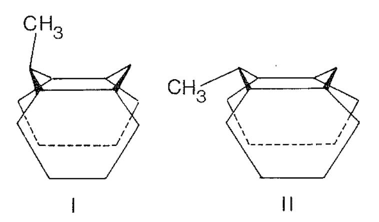


Fig. 2

Les moments dipolaires calculés alors dans l'hypothèse proposée sont réunis dans le tableau III.

Il apparaît ici, en accord avec les conclusions antérieures, que les dérivés phénothiaziniques sont bien des molécules pliées. Il paraît difficile cependant de les représenter par une unique conformation. Plus probable doît être l'existence d'un mélange conformationnel dont nous pouvons, d'ailleurs, apprécier la composition grâce à la relation $\mu_{\text{mol}}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i^2 . x_i$ qui relie

TABLEAU III

α (°)	Moments dipolaires — Méthyl-10 phénothiazine I	Méthyl-10 phénothiazine II	Chloro-2 méthyl-10 phénothiazine I	Chloro-2 méthyl-10 phénothiazine II
180	2,04		2,05	
170	2,30	1,43	2,14	1,69
160	2,52	1,15	2,24	1,60
150	2,72	0,81	2,31	1,51
140	2,86	0,52	2,33	1,45
130	2,97	0,28	2,36	1,42

le moment moléculaire expérimental, μ_{mol}, aux moments des différents conformères, μ_i, présents sous les fractions molaires x_i. Nous avons ainsi, à titre d'exemple, rassemblé dans le tableau IV les x_i de la structure II aux températures expérimentalement retenues et pour quelques valeurs supposées d'α voisines des valeurs 143,7° ([10]) et 151° ([5]) déterminées radio-cristallographiquement pour la méthyl-10 phénothiazine.

TABLEAU IV

α (°)	Fractions molaires de la structure II — Méthyl-10 phénothiazine $t = 10°C$	Méthyl-10 phénothiazine $t = 25°C$	Méthyl-10 phénothiazine $t = 37°C$	Chloro-2 méthyl-10 phénothiazine $t = 10°C$	Chloro-2 méthyl-10 phénothiazine $t = 25°C$	Chloro-2 méthyl-10 phénothiazine $t = 37°C$
143	0,54	0,51	0,49	0,49	0,38	0,31
150	0,57	0,54	0,52	0,49	0,38	0,31
156	0,60	0,56	0,54	0,50	0,37	0,29

En conclusion, il nous semble logique de concilier les contradictions exprimées à propos de la conformation des alkyl-10 phénothiazines en admettant l'existence d'un mélange conformationnel entre deux formes limites. Cela suppose évidemment une barrière d'inversion de faible valeur ce qui est conforme aux mesures faites sur la phénothiazine elle-même pour laquelle l'énergie requise avoisine 2,4 kcal.mol^{-1} ([11]). Dans ces conditions le modèle conformationnel auquel nous faisions allusion au début de cette Note ne peut être que conforté.

(*) Séance du 30 octobre 1978.

(1) J. P. Malrieu et B. Pullman, *Theoret. chim. Acta*, 2, 1964, p. 293.
(2) J. Barbe, in *Current Topics in Molecular Pharmacology*, Paris, 1978.
(3) M. J. Aroney, G. M. Hoskins et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 1206.
(4) D. A. Simov, L. L. Kamenov et S. I. Stoyanov, *C. R. Acad. bulg. Sc.*, 24, 1971, p. 1035.
(5) N. I. Wakayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 2847.
(6) G. Fronza, R. Mondelli, G. Scapini, G. Ronsisvalle et F. Vittorio, *J. Magnet. Reson.*, 23, 1976, p. 437.

(7) Les Laboratoires « Rhône-Poulenc » nous ont procuré les échantillons de ces substances.
(8) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(9) J. W. SMITH, *Ibid.*, 46, 1950, p. 394.
(10) S. S. C. CHU et D. VAN DER HELM, *Acta Crystallogr.*, B 30, 1974, p. 2489.
(11) Y. KOGA, H. TAKAHASHI et K. HIGASI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1973, p. 3359.

C. L. et J. B. : *Laboratoire de Chimie minérale, U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,*
1, *rue Gaston-Veil,* 44035 *Nantes Cedex;*

A. M. G. : *Laboratoire de Chimie minérale, U.E.R. de Pharmacie,*
27, *boulevard Jean-Moulin,* 13385 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE. — *Synthèse de complexes difonctionnalisés du titane.*

Note (*) de **Jack Besançon, Dimitri Camboli, Bernard Trimaille, Maurice Colette** et **Jean Tirouflet**, Correspondant de l'Académie.

On décrit la préparation de complexes mixtes η^5-Cp^2Ti (NCS) O Φ et leur transformation en dérivé halogéno-pseudohalogéné η^5-Cp^2Ti (NCS) Cl (η^5-Cp = η^5-C_5H_5). Diverses voies sont envisagées pour diminuer les possibilités de symétrisation des complexes mixtes et permettre l'étude de réactions stéréospécifiques sur des structures chirales.

The preparation of mixed complexes η^5-Cp^2Ti (NCS) O Φ *and their transformation in halido-pseudohalido derivative* η^5-Cp^2Ti (NCS) Cl *are described* (η^5-Cp = η^5-C_5H_5). *Several ways to decrease the possibilities of symmetrisation of the mixed complexes and to allow the study of sterospecific reactions with chiral structures are considered.*

L'utilisation de divers types de structures difonctionnalisées au niveau de l'atome de titane apparaît nécessaire pour appréhender la stéréochimie dynamique de la réaction de substitution sur le métal dans les dérivés du titanocène. Nous avons déjà publié les résultats relatifs aux substitutions Ti-Cl → Ti-OR et Ti-OR → Ti-Cl au départ des structures Cp_2Ti (R) Cl ([1]). Dans une précédente Note, nous avons donné par ailleurs la synthèse de divers complexes du type CpCp'Ti $(NCS)_2$ ([2]).

Cette Note décrit divers résultats préliminaires pour l'étude des réactions de substitution du type Cp_2Ti (Cl) O Φ → Cp_2Ti (NCS) O Φ → Cp_2Ti (NCS) Cl.

L'accès aux complexes thiocyaniques aryloxo Cp_2Ti (NCS) O Φ a été tentée par deux voies : (*a*) action d'un phénol sur le complexe thiocyanique symétrique Cp_2Ti $(NCS)_2$ en milieu benzénique en présence d'amidure de sodium; (*b*) action du thiocyanate de potassium sur le complexe Cp_2Ti (Cl) O Φ.

La voie *a* conduit généralement à un mélange du complexe Cp_2Ti (NCS) O Φ et du complexe diaryloxy Cp_2Ti $(O\,\Phi)_2$. Après séparation chromatographique (couche mince ou colonne de Kieselgel 7734, éluant benzène), on isole le complexe mixte avec un rendement acceptable. La voie *b* donne des rendements nettement plus faibles. Dans la plupart des cas, on obtient un mélange contenant le produit de départ, le complexe mixte recherché et des traces de Cp_2Ti $(NCS)_2$.

La méthode *b* a donc un intérêt synthétique limité mais elle montre la possibilité d'une réaction de substitution sélective du coordinat halogène par le coordinat thiocyano. Elle autorise, par suite, l'accès à la stéréochimie dynamique de cette substitution sur des structures du type CpCp'Ti (Cl) O Φ. Les données relatives aux complexes mixtes Cp^2Ti (Cl) O Φ et Cp^2Ti (NCS) O Φ sont reportées au tableau.

La transformation Cp_2Ti (NCS) O Φ → Cp_2Ti (NCS) Cl a pu être réalisée par l'action de HCl en solution benzénique. Le milieu brut réactionnel obtenu contient un mélange du complexe mixte et des complexes symétriques Cp_2Ti $(NCS)_2$ et Cp_2TiCl_2. Le pourcentage du produit mixte dépend de la nature du coordinat O Φ et on obtient les meilleurs rendements pour O Φ = OC_6H_3 $(CH_3)_2$-2,6; $OC_6H_3CH_3$ – 3 CH $(CH_3)_2$-6 et $OC_6H_2Cl_2$-2,4CH_3-6. Le complexe mixte Cp_2Ti (NCS) Cl se présente sous forme de fines lamelles rouges fondant à 200°C (RMN : H (C_5H_5) $\delta = 6{,}55.10^{-6}$).

McHugh et Smith ([3]) ont prétendu avoir isolé ce complexe mixte par action de Cp_2TiCl_2 sur le thiocyanate d'argent. L'analyse en RMN du mélange réactionnel obtenu selon le mode opératoire rigoureux de ces auteurs montre qu'il est constitué, en fait, par un mélange de Cp_2TiCl_2 (pic à $\delta = 6{,}59.10^{-6}$), de Cp_2Ti (NCS) Cl (pic à $\delta = 6{,}55.10^{-6}$) et Cp_2Ti $(NCS)_2$ (pic à $\delta = 6{,}53.10^{-6}$), dans des proportions relatives de 30,60 et 10 %.

TABLEAU

Complexes η^5-$Cp^2Ti(Cl)O\Phi$ (1) *et* η^5-$Cp^2Ti(NCS)O\Phi$ (2)

Φ	1 (F°C)	2 (F°C)	Rendement en (2) voie *a*	Rendement en (2) voie *b*	RMN (^{1}H) (^{a}) 1	RMN (^{1}H) (^{a}) 2
C_6H_4Me-1	143	118	34	–	6,38	6,31
$C_6H_3Me_2$-2,6	154	222	50	< 5	6,30	6,30
$C_6H_2Me_3$-2,4,6	195	180	40	< 5	6,31	6,30
C_6H_3Me-3 $CHMe_2$-6	115	120	–	60	6,39	6,33
$C_6H_4C_6H_5$-2	159	122	44	–	6,12	6,12
$C_{10}H_7$ (α)	172	155	45	15	6,40	6,40
$C_{10}H_6Cl$-4 (α)	188	238	33	10	6,42	6,46
C_6H_4Cl-2	176	102	20	< 5	6,42	6,42
$C_6H_3Cl_2$-2,4	134	128	30	–	6,43	6,32
$C_6H_2Cl_3$-2,4,6	200	205	65	34	6,40	6,38
C_6HCl_4-2,3,4,6	188	224	10	–	6,52	6,40
C_6Cl_5-2,3,4,5,6	226	226	20	–	6,50	6,40
$C_6H_2Cl_2$-2,4 Me-6	183	192	50	–	6,35	6,36
C_6H_2Cl-4 Me_2-3,5	190	185	13	–	6,40	6,31
C_6HCl-2,4 Me_2-3,5	190	178	40	–	6,45	6,37

([a]) Protons des groupes cyclopentadiényle.

On retrouve d'ailleurs des proportions sensiblement équivalentes de ces trois complexes dans le milieu brut réactionnel de la réaction de HCl sur $Cp_2Ti(NCS)O\Phi$. Nous avons enfin vérifié que, si l'on oppose Cp_2TiCl_2 et $Cp_2Ti(NCS)_2$ au reflux dans l'acétone, il y a équilibration selon $Cp_2TiCl_2 + Cp_2Ti(CNS)_2 \rightleftharpoons 2\,Cp_2Ti(NCS)Cl$ et les trois complexes apparaissent sensiblement dans les proportions respectives 1/1/2.

La possibilité de symétrisation du complexe mixte situe les difficultés présentées pour l'étude des réactions envisagées en stéréochimie dynamique. C'est probablement cette symétrisation qui est également responsable des anomalies spectrales rencontrées sur les produits de l'addition oxydante de XCN sur $(\eta\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ ([4]).

On peut tenter de modifier la labilité des liaisons σ, donc les possibilités de symétrisation, par variation des effets stéréoélectroniques au niveau des cycles cyclopentadiényle ou par variation des coordinats σ eux-mêmes.

La première modification a été tentée au départ du complexe Cp'_2TiCl_2 [$Cp' = \eta^5\text{-}C_5H_4CH(CH_3)_2$]. Par la voie *a*, on isole tout d'abord le complexe monoaryloxy $Cp'^2Ti(NCS)O\Phi$ [$O\Phi = OC_6H_3CH_3-3\,CH(CH_3)_2$-6] F 133°C. Ce complexe soumis à l'action de HCl donne un produit brut fondant vers 50°C qui apparaît exempt de Cp'_2TiCl_2 et de $Cp'_2Ti(NCS)_2$ [analyse en RMN de $Cp'^2Ti(NCS)Cl$ (^{1}H, δ, 10^{-6}) : Cp′, 6,35; m (8); $CH(CH_3)_2$, 1,21; *d* (12)].

Nous avons enfin isolé un complexe mixte du type $Cp^2Ti(NCO)O\Phi$ pour $O\Phi = OC_6H_2Cl_3$-2,4,6. Ce complexe, F 221°C, est obtenu au départ de $Cp_2Ti(NCO)_2$ par action du phénol correspondant. Le complexe isolé apparaît exempt de produit de symétrisation [RMN (^{1}H) : 6,33; Infrarouge ν_{CN} : 2 220 cm^{-1}].

Ces divers résultats élargissent le champ d'accès vers les dérivés difonctionnalisés au niveau de l'atome de titane. Ils montrent les difficultés présentées pour atteindre la stéréochimie dynamique des réactions de substitution et les limites prévisibles dans la recherche de réactions stéréospécifiques.

(*) Séance du 11 décembre 1978.

([1]) *a* J. Besançon, F. Huq et M. Colette, *J. Organometal. Chem.*, 96, 1975, p. 63; *b* J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, Y. Dusausoy, C. Lecomte et J. Protas, *J. Organometal. Chem.*, 127, 1977, p. 153; J. C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *Nouv. J. Chim.*, 1, 1977, p. 211.

([2]) J. Besançon et D. Camboli, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979 (à paraître).

([3]) K. L. McHugh et J. O Smith, *U.S. Patent Appl.*, 3, 1963, 242081.

([4]) M. Moran et V. Fernandez, *J. Organometal. Chem.*, 153, 1978, p. C 4.

Laboratoire de Polarographie organique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel, 6, *boulevard Gabriel,* 21100 *Dijon* et *Laboratoire de Chimie générale,* 32, *rue Mégevand,* 25000 *Besançon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés du dihydro-*2.3 *dihydroxy-*2.3 *benzo* (*b*) *furanne dicarboxylate-*2.3 *de méthyle* Note (*) de **Joseph Morvan** et **Ernest Cerutti,** présentée par Henri Normant.

La réaction du dioxosuccinate de méthyle avec les phénols, en présence d'une solution de chlorure d'aluminium dans l'éther anhydre, conduit au dihydro-2.3 dihydroxy-2.3 benzo (*b*) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle et à ses dérivés substitués.

Ces hémicétals cycliques donnent lieu, en solution, à un équilibre *cis-trans*. Soumis à l'action du diazométhane, ils permettent d'accéder aux cétals correspondants dérivés du dihydro-2.3 hydroxy-3 méthoxy-2 benzo (*b*) furanne *cis*-dicarboxylate-2.3 de méthyle.

The reaction of dimethyl dioxosuccinate with phenols, in presence of aluminium chloride solution in anhydrous diethyl ether, leads to the dimethyl 2,3-*dihydro-*2,3-*dihydroxy-benzo* (*b*) *furan-*2,3-*dicarboxylate and its substituted derivatives.*

These cyclic hemicetals show cis-trans *equilibrium in solution. By treatment with diazomethane, they afford the corresponding cetals derived from dimethyl* 2,3-*dihydro-*3-*hydroxy-*2 *methoxybenzo* (*b*) *furan-cis-*2,3-*dicarboxylate.*

La condensation de deux molécules de phénol sur le dioxosuccinate de méthyle a déjà été étudiée par E. Cerutti ([1]), puis par J. Morvan et E. Cerutti ([2]). La réaction, effectuée en milieu chlorure de zinc anhydre-acide acétique, se fait tantôt en *ortho,* tantôt en *para* de l'hydroxyle phénolique. Toutefois, avec ces conditions opératoires nous n'avons jamais réussi à isoler de produits intermédiaires résultant d'une réaction avec une seule molécule de phénol.

Nous sommes finalement parvenus à synthétiser des composés de ce type en effectuant la réaction en présence d'une solution de chlorure d'aluminium dans l'éther anhydre. Signalons cependant que, dans le cas particulier du diméthyl-2.5 phénol, le milieu chlorure de zinc-éther anhydre convient également très bien.

$AlCl_3$ / Ether anhydre → A

CIS B TRANS

Tous les produits que nous avons obtenus, en partant du phénol ainsi que des divers crésols et xylénols, résultent d'une réaction en *ortho* de l'hydroxyle phénolique. Cela est d'ailleurs confirmé par le fait que nous n'avons réussi à isoler aucun composé dans le cas du diméthyl-2.6 phénol, lequel ne possède évidemment aucun sommet *ortho* libre.

Ces résultats peuvent peut-être s'expliquer si l'on admet que la formation d'un hémicétal acyclique A précède l'attaque électrophile du cycle aromatique par le deuxième carbonyle cétonique du dioxosuccinate de méthyle.

Les spectres de RMN ^1H (3), enregistrés en solution dans $CDCl_3$, montrent qu'en général le produit obtenu est en fait un mélange des deux isomères *cis* et *trans* de l'hémicétal cyclique. Dans l'un de ces isomères, que nous appelerons B_1, les protons méthyliques des deux fonctions ester ont le même déplacement chimique (un seul signal à 3,84-3,87.10^{-6}) tandis que dans l'autre, B_2, ils donnent lieu à deux signaux bien distincts, séparés par 3 à 5 Hz.

Nous avons cependant réussi à isoler un produit correspondant à une seule des deux configurations, B_2, à l'état pratiquement pur dans le cas du diméthyl-2.5 phénol, et à 85-90 % de pureté dans le cas du diméthyl-2.4 phénol. L'autre stéréoisomère, B_1, a pu être observé avec le produit provenant de la réaction du dioxosuccinate de méthyle avec le diméthyl-3.5 phénol. Dans les trois cas, en solution dans $CDCl_3$, le second isomère apparaît progressivement, l'équilibre étant généralement atteint au bout de 3 à 4 jours. Cet équilibre $B_1 \rightleftarrows B_2$ peut être suivi grâce aux spectres de RMN ^1H et l'on constate que c'est toujours l'isomère B_2 qui est présent en quantité prépondérante : environ 60 contre 40 % pour B_1.

La structure « hémicétal cyclique » a été mise en évidence par RMN ^{13}C dans le cas du dihydro-2.3 dihydroxy-2.3 diméthyl-5.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle (B : $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = CH_3$) préparé à partir du diméthyl-2.4 phénol. Le spectre enregistré d'une part, aussitôt après la mise en solution dans $CDCl_3$, lorsque nous avons essentiellement l'un des isomères (B_2), et d'autre part au bout de quelques jours, lorsque l'équilibre est atteint, montre que le carbone 2 est bien de type sp^3 dans les deux formes B_1 et B_2; cela élimine par conséquent la possibilité d'une structure cétonique C. Celle-ci n'existerait qu'en très faible quantité comme structure intermédiaire de passage de la configuration *cis* à la configuration *trans* de l'hémicétal cyclique B.

C

Les composés que nous avons préparés sont répertoriés dans le tableau.

Les dérivés du dihydro-2.3 dihydroxy-2.3 benzo (*b*) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle réagissent avec une seconde molécule de phénol, en milieu chlorure de zinc anhydre-acide acétique, pour conduire à des composés déjà isolés par condensation directe de deux molécules de phénol dans ce même milieu [(1), (2)]. Dans le cas du diméthyl-2.5 phénol, le rendement en produit de bicondensation se trouve être nettement amélioré quand on procède en deux étapes : 35 contre 10 % seulement lorsque l'on opère en une seule étape.

D

Par action de la potasse aqueuse sur les substances B, il se produit une coupure avec élimination d'acide oxalique et formation d'acides mandéliques D dont quelques-uns ont pu être isolés.

TABLEAU

Composés isolés

Phénol mis en œuvre	B F (°C) ([a]) ([b])	B Rdt (%) ([c])	E *cis* F (°C) ([a])	E *cis* Rdt (%)
Phénol $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	139-141	15	–	–
o-Crésol $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$	175-180	47	130	65,5
m-Crésol $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$	145-163	60	140,5-141	41
p-Crésol $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = CH_3$	127-130	30	–	–
Diméthyl-2.3 phénol $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$	175-190	63	126	57,4
Diméthyl-2.4 phénol $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = CH_3$	142-144	53	–	–
Diméthyl-2.5 phénol $R_2 = R_3 = H$, $R_1 = R_4 = CH_3$	185	64	99,5-100	91
Diméthyl-3.4 phénol { $R_1 = R_4 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$	170-174	59	123,5	53 ([d])
{ $R_3 = R_4 = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$ }			–	–
Diméthyl-3.5 phénol $R_2 = R_4$ H, $R_1 = R_3 = CH_3$	125-151	71	132	81

([a]) Tous les points de fusion ont été déterminés par projection sur bloc Maquenne.

([b]) Ces points de fusion ne sont donnés qu'à titre indicatif puisqu'il s'agit le plus souvent d'un mélange des deux stéréoisomères *cis* et *trans*.

([c]) Rendement par rapport au dioxosuccinate de méthyle mis en œuvre.

([d]) Rendement par rapport au mélange des deux isomères de position du produit non méthylé B.

Nos composés B, dissous dans le minimum de dioxanne à froid, réagissent avec le diazométhane en solution éthérée. Dans tous les cas nous n'isolons qu'un seul produit lequel résulte d'une monométhylation (*cf.* tableau). L'analogie des spectres de RMN ^1H concernant les protons méthoxyliques, qui donnent lieu à trois signaux distincts vers 3,52, 3,72 et $3,87.10^{-6}$, nous permet de penser que ces dérivés méthylés sont toujours de même type quel que soit le composé de départ. De plus l'absence d'équilibre en solution dans $CDCl_3$ semble bien indiquer que la méthylation a porté soit sur l'hydroxyle hémicétalique en donnant E, soit sur l'hydroxyle phénolique de la forme ouverte en donnant F. Cela n'est pas étonnant car ces hydroxyles sont certainement plus réactifs vis-à-vis du diazométhane que celui d'un alcool tertiaire.

E

F

Le spectre RMN ^{13}C du dérivé obtenu à partir du *m*-crésol, se caractérise par l'absence de carbone sp^2 cétonique : nous sommes donc en présence du cétal E.

Pour tenter de déterminer la configuration *cis* ou *trans* de ces dérivés substitués du dihydro-2.3 hydroxy-3 méthoxy-2 benzo (*b*) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle E, nous avons saponifié le composé diméthylé en 4 et 7 par la potasse aqueuse. Le diacide G ainsi obtenu avec un rendement sensiblement quantitatif, traité à ébullition par le chlorure d'acétyle, se transforme totalement en l'anhydride correspondant O-acétylé H (F 141,5°C). L'obtention de cet anhydride n'est possible que si le diacide de départ, et par conséquent le diester, possèdent l'un et l'autre la configuration *cis*.

Nous avons déjà fait observer que tous les produits méthylés présentent les mêmes caractéristiques spectroscopiques en RMN ^{1}H, particulièrement en ce qui concerne les protons méthoxyliques : les déplacements chimiques observés pour ces signaux varient au plus de $0{,}03.10^{-6}$ pour l'ensemble de ces composés. On peut donc raisonnablement penser qu'ils possèdent tous la configuration *cis* comme le dérivé E diméthylé en 4 et 7.

CH_3COCl, ébullition

G → H

En ce qui concerne les substances B nous ne sommes pas encore en mesure de faire la distinction entre la configuration *cis* et la configuration *trans*. Cependant, comme les produits méthylés E qui possèdent la configuration *cis* donnent lieu en RMN ^{1}H à deux signaux « ester » distincts, on est tenté d'attribuer aux composés non méthylés B_2, présentant cette même caractéristique, la configuration *cis*.

Nous tentons actuellement de déterminer par diffraction des rayons X la structure du composé non méthylé dérivé du diméthyl-2.5 phénol, cas où nous avons une forme pure B_2. Nous pensons que cette étude nous permettra de préciser la configuration de nos produits de réaction du dioxosuccinate de méthyle avec les phénols.

(*) Séance du 23 octobre 1978.

(1) E. CERUTTI, *Thèse Sciences*, Besançon, 1963; *Ann. scient. Univ. Besançon*, 1963, Chimie, p. 1-80.

(2) J. MORVAN et E. CERUTTI, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 771.

(3) Tous les spectres de RMN ^{1}H ont été enregistrés avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil « Varian T. 60 ».

Institut de Chimie de l'Université de Besançon,
32, *rue Mégevand,* 25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transfert de phase solide-liquide. Activité catalytique comparée des polyéthylèneamines dans les réactions de substitution nucléophile.* Note (*) de

Souhail Farhat, Roger Gallo et **Jacques Metzger**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions de substitution nucléophile d'halogénures benzyliques par différents réactifs anioniques ($CH_3CO_2^-$, CH_3COS^-, SCN^-, $C_2H_5OCS_2^-$, MeO^-, $t BuO^-$, F^-) se font dans CH_3CN et sont catalysées par les polyéthylèneamines. Certaines réactions sont quantitatives à température ambiante ou le deviennent facilement par optimisation des conditions expérimentales. Certains nucléophiles (F^-, $t BuO^-$) donnent des résultats médiocres ou jouent le rôle de bases et conduisent à des éliminations. L'activité catalytique des polyéthylèneamines peut être équivalente à celle du 18 couronne 6 suivant les réactifs considérés. Le comportement catalytique des polyéthylèneamines est discuté.

Nucleophilic substitution reactions of benzylic halides with several anionic reagents in CH_3CN *are catalysed by polyethyleneamines. Some reactions are quantitative at ambient temperature or can easily be made quantitative by optimizing reaction conditions. Certain nucleophiles* (F^-, $t BuO^-$) *give poor yields or behave as bases and give mainly elimination reactions. Depending upon the reagents the catalytic activity of the amines is equivalent to that of* 18 *crown* 6. *The catalytic behaviour of polyethyleneamines is discussed.*

La catalyse par transfert de phase solide-liquide ([1]) permet une augmentation remarquable de la réactivité des anions nucléophiles grâce à l'emploi des éthers-couronnes [([2])-([4])] ou des cryptates ([5]). Ces catalyseurs activent les anions en les séparant de leurs cations associés qu'ils complexent. Cependant la généralisation de leur emploi en synthèse organique est actuellement limitée par leur coût très élevé.

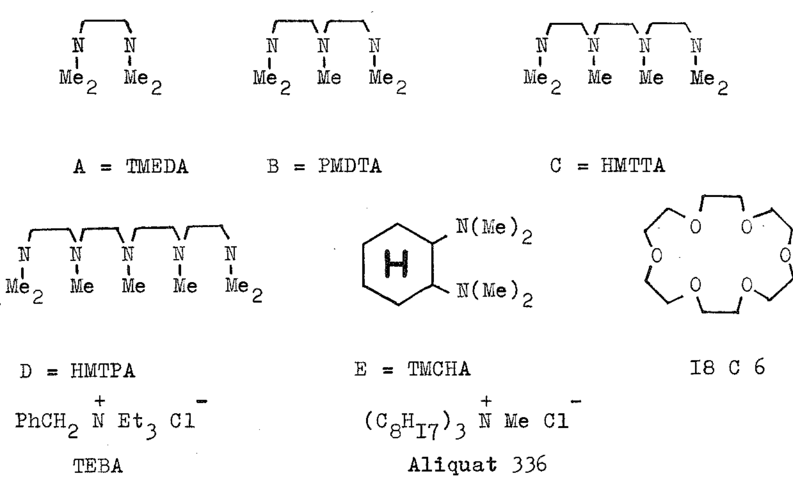
Parallèlement les polyéthylèneamines sont connues en pétroléochimie comme complexants des organoalcalins dans les réactions de télomérisation ([6]) et de polymérisation ([7]). Par ailleurs des travaux de Normant montraient l'activité catalytique de diverses polyamines dans la réaction de l'acétate ([8]) ou du pivalate ([9]) de potassium sur divers halogénures et permettaient d'envisager leur emploi à d'autres anions [([8]), ([10])]. Nous avons donc étudié l'influence catalytique de polyéthylèneamines de longueur croissante sur la réaction S_{N^2} entre des halogénures de benzyle et une série de nucléophiles (tableaux I et II). Dans le cadre de nos travaux sur la catalyse par transfert de phase ([11]), nous avons également comparé l'activité des polyamines et celle de catalyseurs typiques : l'éther cyclique 18 couronne 6 (18C6), le TEBA et l'aliquat ([12]). Des résultats rapportés très récemment ([13]), sur une étude du même type nous conduisent à publier cette Note préliminaire.

Les réactions de l'acétate de potassium avec le chlorure et le bromure de benzyle sont conduites dans l'acétonitrile (tableau I).

A température ambiante, avec le chlorure de benzyle, la conversion est nulle sans catalyseur. En présence de polyamines, on obtient un rendement de 35 à 55 %, du même ordre que celui obtenu avec du TEBA. On peut facilement améliorer les rendements précédents en modifiant les conditions expérimentales (T°C et t). En utilisant une méthode d'optimisation statistique [méthode simplex ([14])], on obtient rapidement des résultats quantitatifs. Par exemple, pour la réaction $PhCH_2Cl + CH_3CO_2K$ catalysée par le TMCHA on obtient > 98 % de rendement après 3 h 30 mn de réaction à 54°C.

Pour le bromure de benzyle on a, avec les polyamines, des rendements équivalents ou supérieurs à ceux obtenus avec le 18C6. A noter qu'on obtient des rendements quantitatifs avec le 18C6 et l'aliquat ([21]) à des concentrations en catalyseur et à des températures supérieures.

Pour les nucléophiles soufrés les résultats sont très bons avec les polyamines et le 18C6 (tableau II). En fait, pour ces nucléophiles doux, ils sont à peine supérieurs à ceux obtenus sans catalyseur. Notons que le sulfocyanure donne un seul type de produit d'alkylation bien qu'il ait un comportement nucléophile ambident dans certains cas.



$PhCH_2\overset{+}{N}Et_3\ Cl^-$

TEBA

$(C_8H_{17})_3\overset{+}{N}Me\ Cl^-$

Aliquat 336

Le comportement des deux alcoolates est totalement différent. Le méthanolate donne l'éther $PhCH_2OCH_3$ par réaction de Williamson. Le tertiobutylate donne essentiellement des produits d'élimination qui proviennent de

$$t\mathrm{BuO}^- + \mathrm{PhCH_2Br} \rightarrow \mathrm{PhCH^-Br} + t\mathrm{BuOH}$$

$$\mathrm{PhCH^-Br} + \mathrm{PhCH_2Br} \rightarrow \mathrm{PhCH(Br)CH_2Ph}$$

$$\mathrm{PhCH(Br)CH_2Ph} + t\mathrm{BuO}^- \rightarrow \mathrm{PhCHCHPh}$$

Le tertiobutylate semble donc se comporter comme une base ([15]) en présence de polyamines alors que, selon Gokel ([16]), il agit comme nucléophile en présence de 18C6 pour donner essentiellement l'éther $t\mathrm{BuOCH_2Ph}$.

TABLEAU I

$$\mathrm{CH_3CO_2^-K^+} + \mathrm{PhCH_2X} \xrightarrow{\mathrm{CH_3CN}} \mathrm{PhCH_2O_2CCH_3} + \mathrm{KX}$$

N° exp.	X =	Catal.	Poids du catal. (%)	t	T (°C)	Rdt (%)
1	Cl	sans	0	2	T.A ([a])	0
2-6	Cl	A-E	6	2	T.A	35-55
7	Cl	TEBA	6	2	T.A	40
8	Br	B	5	2	T.A	85 ([b])
9	Br	D	5	2	T.A	65
10	Br	18C6	5	2	T.A	80
11	Br	18C6	10	2	T.A	100
12	Br	Aliquat	7	4-5	83	100 ([c])

([a]) T.A, température ambiante; ([b]) 10 % de rendement sans catalyseur; ([c]) 0 % de rendement à température ambiante.

TABLEAU II

$$Nu^-K^+ + PhCH_2Br \xrightarrow{CH_3CN} PhCH_2Nu + KBr$$

N° exp	Nu^-	Catal.	Poids du catal. (%)	t ([h])	T (°C)	Rdt (%)
13-17	CH_3COS^-	A-E	5	2	T.A ([a])	75-100 ([b])
18	CH_3COS^-	18C6	5	2	T.A	100
19-23	SCN^-	A-E	5	2	T.A	100 ([c])
24	SCN^-	18C6	5	2	T.A	100
25-29	$EtOCS_2^-$	A-E	5	2	T.A	45-55 ([d])
30	$EtOCS_2^-$	18C6	5	2	T.A	50
31	MeO^{-h}	A	6	2	T.A	25
32-36	$t BuO^-$	A-E	6	2	T.A	([e])
37	$t BuO^-$	18C6	5	I	T.A ([f])	47 ([16])
38-43	F^-	A-E, 18C6	5	2-5	T.A	0
44	F^-	E	5	15	83	40 ([g])
45	F^-	18C6	5	15	83	80

([a]) T.A, température ambiante; ([b]) 75 % sans catalyseur; ([c]) 100 % sans catalyseur; ([d]) 50 % sans catalyseur; ([e]) essentiellement produit d'élimination : PhCH = CHPh; ([f]) dans C_6H_6 selon ([16]); ([g]) rendement 0 % sans catalyseur; ([h]) MeO^-Na^+.

L'anion F^- est très peu réactif. C'est seulement avec des temps prolongés et au reflux du solvant (83°C) que des rendements appréciables de réaction de substitution sont obtenus. Dans ce cas le 18C6 se révèle supérieur aux polyamines.

La connaissance des mécanismes d'activation par les polyamines est nécessaire pour leur emploi dans les procédés de synthèse. Certains résultats impliquent une complexation des métaux alcalins, associés aux anions, par les polyamines [([6]), ([7]), ([17])]; mais cette complexation n'est pas toujours observée ([18]). D'autres auteurs ([1]) proposent la formation, en cours de réaction, de sels quaternaires qui seraient les vrais catalyseurs.

Nous avons obtenu les résultats suivants : l'activité catalytique des polyamines dépend peu de leur longueur. Les polyamines forment des sels quaternaires en présence de $PhCH_2X$. Les sels quaternaires tels que $PhCH_2N^+Et_3$ (TEBA) ont une activité catalytique voisine de celle des polyamines étudiées. Ces résultats sont plutôt en faveur d'une catalyse par un sel d'ammonium quaternaire formé *in situ* au cours de la réaction ([19]). Le pouvoir complexant des polyamines ne semble pas déterminant dans les réactions que nous avons étudiées bien qu'il soit essentiel dans d'autres cas [([6]), ([7]), ([17])]. Notons que, dans les réactions d'alkylation, la modification de la structure des polyamines, par quaternarisation, peut poser un problème au niveau de la récupération et du recyclage des catalyseurs.

En résumé, les polyamines activent les anions dans les réactions de substitution nucléophiles. Leur emploi est complémentaire de celui des éthers-couronnes et des sels d'ammonium quaternaires.

(*) Séance du 13 novembre 1978.

([1]) W. P. WEBER et G. W. GOKEL, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1977.

([2]) G. W. GOKEL et H. DURST, *Synthesis*, 1976, p. 168.

([3]) E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 1977, p. 493.

([4]) A. C. KNIPE, *J. Chem. Ed.*, 53, 1976, p. 618.
([5]) J.-M. LEHN, *Acc. Chem. Res.*, 11, 1978, p. 49.
([6]) G. G. EBERHARDT et W. A. BUTTE, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2928.
([7]) A. W. LANGER, *Adv. Chem. Ser.*, n° 130, 1974.
([8]) H. NORMANT, T. CUVIGNY et P. SAVIGNAC, *Synthesis.*, 1975, p. 805.
([9]) H. NORMANT et C. LAURENCO, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 483.
([10]) HEART CUT, *Chem. Tech.*, 1976, p. 350.
([11]) H. DOU, R. GALLO, P. HASSANALY et J. METZGER, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 4275.
([12]) Produit technique de structure moyenne $(C_8H_{17})_3N^+CH_3Cl^-$ commercialisé en Europe par Fluka SA.
([13]) M. C. VANDER ZWAN et F. W. HARTNER, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 2655.
([14]) H. G. R. SPENDLEY, G. R. HEXT et F. R. HIMSWORTH, *Technometrics.*, 4, 1962, p. 461; S. N. DEMING et S. L. MORGAN, *Anal. Chem.*, 45, 1973, p. 278.
([15]) C. A. BUEHLER et D. E. PEARSON, *Chem. Rev.*, 74, 1974, p. 45.
([16]) S. A. DIBIASE et G. W. GOKEL, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 447.
([17]) S. VERACINI et G. GAU, *Nouv. J. Chim.*, 1, 1977, p. 419.
([18]) G. COTE et D. BAUER, *J. Chem. Res* (S)., 1977, p. 206.
([19]) Une étude très récente de Gokel éclaire ce problème ([20]).
([20]) G. W. GOKEL et B. C. GARCIA, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. L743.
([21]) A. JONCZYK, M. LUDWIKOW et M. MAKOSZA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17, 1978, p. 62.
([22]) Échantillons de PMDTA, HMTTA et HMTPA mis à notre disposition par G. Gau et S. Veracini.

Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle,
Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré, 13013 *Marseille.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de β, γ-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire.* Note (*) de **René Golse, Mireille Bourhis** et **Jean-Jacques Bosc,** transmise par M. Raymond Calas.

Nous proposons une méthode générale de synthèse des β, γ-déhydro α-aminoesters de la forme

$$R-CH=CH-\underset{\displaystyle N(R_2)_2}{\underset{|}{CH}}-COOR_1$$

Elle consiste à traiter un alcoxy dialcoylamino acétate d'alcoyle

$$\begin{matrix} CH_3O\diagdown \\ \quad CH-COOR_1 \\ (R_2)_2N\diagup \end{matrix}$$

par un organozincique vinylique.

A general synthesis method of β, γ-dehydro α-aminoesters of the

$$R-CH=CH-\underset{\displaystyle N(R_2)_2}{\underset{|}{CH}}-COOR_1$$

type is proposed. It consists in treating an alkoxy dialkylamino alkylacetate

$$\begin{matrix} CH_3O\diagdown \\ \quad CH-COOR_1 \\ (R_2)_2N\diagup \end{matrix}$$

with an organovinylzinc compound.

Lors de travaux récents ([1]), l'isodéhydrovaline et la vinylglycine ont été synthétisées avec de bons rendements. L'obtention des amines tertiaires n'est pas envisageable par la méthode proposée. Ces β, γ-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire sont accessibles par voie organométallique. A notre connaissance, ils n'ont pas été signalés dans la littérature chimique.

L'un de nous ([2]) a décrit la préparation d'organozinciques acétyléniques et les a opposés au chloro éthoxy acétate d'éthyle, réalisant ainsi la substitution de l'halogène

$$R-C\equiv C-ZnBr+\begin{matrix} Cl\diagdown \\ \quad CH-COOC_2H_5 \\ C_2H_5O\diagup \end{matrix}$$

$$\rightarrow R-C\equiv C-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5+\frac{1}{2}ZnCl_2+\frac{1}{2}ZnBr_2$$

Les gem-aminoéthers et gem-aminothioéthers présentent une réactivité comparable à celle des éthers α halogénés vis-à-vis des organométalliques, en particulier à l'égard des organozinciques α-éthyléniques ([3]) et α-acétyléniques ([4]).

De même, le chlorure de phénylzinc s'est avéré actif sur les sels d'immonium de dérivés de l'acide glyoxylique ([5]).

Nous avons mis en œuvre ces propriétés des organozinciques en les opposant au méthoxy diéthylamino acétate de méthyle [6] :

$$R_2Zn+2\ \begin{matrix} CH_3O \diagdown \\ (R_2)_2N \diagup \end{matrix} CH-COOR_1 \rightarrow 2\ \begin{matrix} R \diagdown \\ (R_2)_2N \diagup \end{matrix} CH-COOR_1+Zn\,(OCH_3)_2$$

Cette réaction constitue une méthode générale de synthèse des α-aminoesters. Elle peut être effectuée avec les organozinciques vinyliques.

TABLEAU I

R =	α-aminoester obtenu	É (°C/mm Hg)	Rdt (%)
$CH_3-CH_2-CH_2-$	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	85-86/15	69
$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-$	$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	89-90/30	64
$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-CH_2-$	$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-CH_2-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	88-90/17	66
$C_6H_5-CH_2-$	$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	94-95/0,6	76

TABLEAU II

R =	α-aminoester obtenu	É (°C/mm Hg)	Rdt %
$CH_3-CH=CH-$	$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	91-93/15	60
$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-$	$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	81-83/15	54
$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C=CH-$	$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C=CH-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	101-103/16	42
$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-$	$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	74-75/1,2	34
⬠	⬠$-\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$	72-73/0,5	63
$CH_2=CH-$	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\underset{\vert}{C}}-COOCH_3$	75-77/16	28

1. Synthèse d'α-aminoesters saturés. — Les organozinciques R_2Zn ont été classiquement obtenus par addition aux magnésiens correspondants de la quantité stœchiométrique de $ZnCl_2$ en solution dans le THF (*voir* tableau I).

2. Synthèse de β, γ-déhydro α-aminoesters. — Les organozinciques (7) prennent naissance lors de l'action de $ZnCl_2$, en solution dans le THF, sur les magnésiens vinyliques préparés selon H. Normant (8). Nos résultats se trouvent consignés dans le tableau II .

Dans le cas du divinylzinc, nous avons observé une migration de la double liaison.

Les structures proposées pour les composés obtenus sont en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire, les spectres infrarouges, de RMN, l'étude chromatographique et les spectres de masse.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction en vue de son application à la synthèse d'autres α-aminoesters.

MM. Bourgeois, Pétraud et Barbe ont bien voulu se charger des déterminations physico-chimiques.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) J. E. Baldwin, S. B. Haber, C. Hoskins et L. I. Kruse, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 1239.
(2) R. Golse, A. Liermain et H. Bussière, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 101, 1962, p. 73.
(3) L. Miginiac et B. Mauzé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2544.
(4) C. Nivert et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1966.
(5) J. Gloede, J. Freiberg, W. Buerger, G. Ollmann et H. Gross, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 302, (5), 1969, p. 354.
(6) H. Gross, J. Gloede et J. Freiberg, *Liebigs Ann. Chem.*, 702, 1967, p. 68.
(7) B. Bartocha, H. D. Kaesz et F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.*, 14 *b*, 1959, p. 1510.
(8) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.

Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Université de Bordeaux-II, place de la Victoire, 33000 *Bordeaux.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dédoublement des acides α-aminés par hydrolyse stéréosélective de leurs esters catalysée par des complexes chiraux de métaux de transition immobilisés sur des supports macromoléculaires.* Note (*) de **Nicolas Spassky, Michel Reix, Jean-Paul Guetté, Marguerite Guetté, Marie-Odile Sepulchre** et **Jean-Marie Blanchard**, présentée par Alain Horeau.

L'hydrolyse catalysée de mélanges racémiques d'histidinates de méthyle a été réalisée en suspension ou par passage sur colonnes remplies de résines fixant comme coordinat la L-histidine complexée par du nickel. Une stéréosélectivité $k_D/k_L = 1,4$ a été trouvée à pH 8,25. Les mêmes résines ont été utilisées pour effectuer le dédoublement chromatographique de mélanges racémiques d'histidine en isomères optiques.

Catalyzed hydrolysis of racemic mixtures of histidine esters were realized in batch or by passing through column filled up with asymmetric resins containing Ni (II) *ions with* L*-histidine ligands. Stereoselectivities up to* $k_D/k_L = 1.4$ *at* pH 8.25 *were observed. The same resins were successfully used in ligand exchange chromatography for separation of racemic histidine in optical isomers.*

INTRODUCTION. — Au cours de ces dernières années plusieurs équipes ont étudié le dédoublement par chromatographie d'acides α-aminés racémiques sur des supports chiraux [1]. Rogozhin et Davankov [1a] ont utilisé, les premiers, des résines de type Merrifield, immobilisant un acide α-aminé complexé par un cation métallique tel que le cuivre ou le nickel. D'autres supports, comme les polyacrylamides, ont été également préconisés [1e].

Dès 1952 Kroll [2] a montré que l'hydrolyse des esters α-aminés est catalysée par les complexes métalliques d'acides α-aminés. Angelici et coll. [3], Hix et Jones [4], Hay et Morris [5] ont montré par la suite, qu'en utilisant des complexes métalliques d'acides α-aminés chiraux, il est possible d'observer une stéréosélectivité au cours de l'hydrolyse.

Nous présentons ici nos résultats montrant que des complexes chiraux de métaux de transition immobilisés sur des supports macromoléculaires catalysent l'hydrolyse stéréosélective d'esters α-aminés racémiques.

Nous montrons également que ces supports permettent le dédoublement par chromatographie sur colonne d'acides α-aminés.

COMPLEXES IMMOBILISÉS SUR SUPPORTS MACROMOLÉCULAIRES. — Nous avons préparé et utilisé deux types de supports fixant le même coordinat chiral, la L-histidine complexant le nickel.

Le premier support (A) est préparé par fixation de la L-histidine sur une résine type Merrifield, par une suite de réactions analogues à celles décrites par Rogozhin et Davankov [1a].

Caractéristiques de la résine (A) :

taux de réticulation : 2 %;

capacité en complexe L-histidine-nickel : 0,6 mmol/g de résine.

Le deuxième support (B) a été synthétisé en prenant exemple sur une méthode récemment décrite par Takahaishi, Stille et coll. [6]. La copolymérisation radicalaire du N-*p*-vinylbenzyl-L-histidinate de méthyle (NVBH), avec le méthacrylate d'hydroxyéthyle (MAHE), en présence de diméthacrylate d'éthylène servant d'agent de réticulation, nous a permis d'obtenir une résine contenant les motifs NVBH/MAHE dans le rapport 0,22/0,78. Cette résine traitée par le chlorure de nickel possède une capacité en complexe L-histidine-nickel de 0,8 mmol/g de résine.

HYDROLYSE D'ESTERS D'ACIDES α-AMINÉS RACÉMIQUES. — Les réactions d'hydrolyse sélective ont été étudiées selon deux techniques : dans le premier cas la résine est maintenue en

suspension dans la solution d'esters α-aminés, dans le second cas cette solution traverse une colonne remplie de résine.

En Suspension. — Les cinétiques d'hydrolyse ont été déterminées par titrimétrie automatique à pH constant. Dans un premier temps nous avons étudié les cinétiques d'hydrolyse en milieu homogène pour les divers couples.

Pour le système L-histidine-nickel/histidinate de méthyle à pH 8,25 nous avons trouvé une stéréosélectivité égale à $k_D/k_L = 1{,}6$ qui est supérieure à celle (1,4) observée par Hix et Jones [4] dans les mêmes conditions.

Pour le système modèle de la seconde résine (B) N-*p*-méthylbenzyl-L-histidine nickel/histidinate de méthyle nous avons trouvé une sélectivité identique à la précédente, soit $k_D/k_L = 1{,}6$.

Les essais d'hydrolyse en suspension avec la résine (A) n'ont pu être menés à bien car la réaction est beaucoup trop lente; l'hydrolyse spontanée non catalysée de l'ester α-aminé masque le phénomène d'hydrolyse stéréosélective.

Par contre la résine (B) permet d'observer en suspension à pH 8,25 une stéréosélectivité, $k_D/k_L = 1{,}4$, voisine de celle mesurée en phase homogène.

Sur Colonne. — L'efficacité et la stéréosélectivité de l'hydrolyse dépendent d'un certain nombre de paramètres, tels que le pH, le débit, la température.

Dans le cas de la résine (A), on observe au début du passage de la solution l'élution de fractions dextrogyres en solution dans l'acide chlorhydrique N. Un régime stationnaire s'établit, au cours duquel les taux de conversion et la stéréosélectivité restent constants.

Les taux de conversion augmentent avec le pH de la solution (tableau).

TABLEAU

pH	1,85	7,00	7,25	7,50
Taux de conversion (%).........	33	45	59	72

La stéréosélectivité dépend moins nettement du pH : elle varie entre 1,15 et 1,20 dans le cas des histidinates de méthyle *d* et *l*. De même, elle semble peu influencée par de faibles écarts de température.

L'évaluation de la stéréosélectivité se fait en séparant le mélange histidine/histidinate de chaque fraction par chromatographie sur couches minces.

Le rapport ester/complexe métallique a été maintenu à la valeur de 0,5 pour toutes nos expériences.

Une vitesse linéaire de passage de 0,15 à 0,20 cm/mn a été le plus couramment utilisée, permettant le passage d'une solution contenant 3 g d'ester ($c = 0{,}7$ mol/l) sur une colonne (diamètre intérieur 0,87 cm) contenant 3 g de résine sèche ce qui correspond à une hauteur de 10 cm.

Des fractions de 2 ml sont recueillies et dosées.

Après plusieurs passages, nous avons observé que la stéréosélectivité d'une colonne pouvait diminuer, mais son efficacité catalytique n'est cependant pas modifiée (le taux de conversion reste constant).

Il est important de remarquer que dans les réactions d'hydrolyse décrites ci-dessus, nous avons utilisé des rapports réactif/site chélaté environ 25 à 30 fois supérieurs à ceux employés dans les essais de séparation chromatographique [1].

DÉDOUBLEMENT CHROMATOGRAPHIQUE DES ACIDES α-AMINÉS. — La résine (B) nous a permis de réaliser le dédoublement chromatographique partiel de l'histidine racémique. Par percolation d'une colonne remplie de cette résine à l'aide d'une solution d'histidine racémique, on isole 30 à 40 % de fractions présentant une pureté optique supérieure à 65 %. Au cours d'une expérience, les fractions de tête contenaient de la L-histidine pure. L'ordre d'élution à pH 8 des isomères correspond à celui qui a été observé par Yamskov et coll. (7) en utilisant une résine de Merrifield immobilisant le complexe de nickel de la L-histidine à pH 11. La quantité d'histidine racémique éluée sur 3 g de résine est 10 fois supérieure à à celle mise en œuvre par les auteurs précédents.

CONCLUSION. — L'hydrolyse catalysée d'esters d'acides α-aminés peut être réalisée par passage sur des colonnes contenant des résines immobilisant des complexes chiraux de métaux de transition.

Une stéréosélectivité de l'hydrolyse a pu être mise en évidence permettant ainsi de dédoubler des mélanges racémiques et d'envisager dans le futur un processus d'hydrolyse stéréosélective en continu. Les meilleurs résultats sont obtenus à l'aide d'une résine hydrophile qui facilite sans doute l'accès des réactifs vers les sites chélatés.

Le dédoublement d'acides α-aminés racémiques peut être réalisé par chromatographie sur ces mêmes résines.

Les conditions d'utilisation qui ont été mises au point permettent de traiter des quantités de réactif bien plus importantes que celles décrites précédemment dans la littérature.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) (*a*) S. V. ROGOZHIN et V. A. DAVANKOV, *Chem. Comm.*, 1971, p. 470; I. A. YAMSKOV, B. B. BEREZIN et V. A. DAVANKOV, *Makromol. Chem.*, 179, 1978, p. 2121; (*b*) R. V. SNYDER, R. J. ANGELICI et R. B. MECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 2660; (*c*) E. TSUCHIDA, H. NISHIKAWA et E. TERADA, *Eur. Polymer. J.*, 12, 1976, p. 611; (*d*) J. JOZEFONVICZ, M. A. PETIT et A. SZUBARGA, *J. Chromatog.*, 147, 1978, p. 177; (*e*) B. LEFEBVRE, R. AUDEBERT et C. QUIVORON, *Israël J. Chem.*, 15, 1977, p. 69.

(2) H. KROLL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2036.

(3) B. E. LEACH et R. J. ANGELICI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6296.

(4) J. E. HIX et M. M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1723.

(5) R. W. HAY et J. MORRIS, *J. Chem. Soc.* (A), 1971, p. 1524.

(6) N. TAKAHAISHI, H. IMAI, C. A. BERTELO et J. K. STILLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 5400 et 100, 1978, p. 264.

(7) I. A. YAMSKOV, S. V. ROGOZHIN et V. A. DAVANKOV, *Bioorgan. Khim.*, 3, 1977, p. 200.

N. S. et M. R. :

Laboratoire de Chimie macromoléculaire, L.A. n° 24, C.N.R.S., Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, *place Jussieu,* 75230 *Paris Cedex* 05;

J.-P. G. :

Laboratoire de Chimie organique, Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, *rue Saint-Martin,* 75141 *Paris Cedex* 03;

M. G., M.-O. S. et J.-M. B. :

Laboratoire de Chimie organique des Hormones, G.R. n° 20, C.N.R.S., Collège de France, 11, *place Marcelin Berthelot,* 75231 *Paris Cedex* 05.

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-SEPTIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 287

OCTOBRE-DÉCEMBRE **1978**

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Étude d'une réaction chimique périodique. Influence de la lumière et transitions induites par un bruit externe, par *Patrick De Kepper* et *Werner Horsthemke*. 251

Étude thermique de la vermiculite magnésienne de Prayssac échangée au Ni^{2+}, par *Mahendra Patel, Maggy Kermarec, Paul Rabette* et *Henri Pezerat*... 255

Associations phénol-éthers aromatiques : relations entre $\Delta\nu_{OH}$ et l'énergie d'orbitales frontières, par *Jean-Paul Seguin, Pierre Bauer, Raoul Uzan* et *Jean-Pierre Doucet* 293

Réactions chimiques et mouvement de surface fluide, par *Walter Dalle-Vedove, Paulo Mascarello Bisch, Albert Sanfeld* et *Annie Steinchen* 297

Premiers stades de la sulfuration de l'oxyde de cobalt (100) par le sulfure d'hydrogène sous très faible pression, par *Paul Dumas, Alexis Steinbrunn* et *Jean-Claude Colson* 341

Thermodynamique de la dissociation avec changement de conformation d'un polyacide carboxylique, par *Serge Combet, Claude Rossi* et *Jean Tuech* 389

Le système binaire eau-isobutylamine. Mise en évidence de 4 hydrates nouveaux, par *Jean-Claude Rosso, Roland Favier* et *Luce Carbonnel* 393

Réduction de solutions mercuriques à la surface du dioxyde de titane sous illumination, par *Paul Clechet, Claude Martelet, Jean-René Martin* et *René Olier*... 405

Étude par spectroscopie infrarouge des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de cyclothioiminoalcools S_7 NCH_2OH, S_5 $(NCH_2OH)_3$-1.3.5 et S_4 $(NCH_2OH)_4$-1.3.5.7, par *René Freymann, Henri Garcia-Fernandez, Marguerite Selim* et *Georgette Capderroque* 443

Les systèmes binaires eau-éthylène diamine et eau propylène 1.3-diamine, par *Raymond Guieu, Jean-Claude Rosso* et *Luce Carbonnel* 495

Physisorption de l'hydrogène par un composé d'insertion ZrS_2Cs_x, par *Lucien Christiany, Hervé Fuzellier, Philippe Lagrange* et *Albert Hérold* 549

Diagramme d'état de la réaction de Bray, par *Josette Chopin-Dumas* 553

Physicochimie des diélectriques

Moments électriques des liaisons dans les molécules des chlorométhanes, par *Józef Hurwic* et *Justin Maximilien N'Gandu-Muamba* 301

Chimie physique organique

Sur la préparation et les propriétés physicochimiques de quelques phosphoramides voisins de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), par *Théophile Yvernault, Germaine Yvernault* et *Jean-Claude Bollinger* 519

Pages

Cinétique chimique

Dissolution d'une solution solide. Étude préliminaire, par *Gil Michard* et *Gérald Ouzounian* 397

Catalyse

Mesures par spectroscopie d'électrons (ESCA) et résonance paramagnétique électronique (RPE) sur des catalyseurs d'hydrodésulfuration ayant travaillé sous pression, par *Patricio Gajardo, Albert Mathieux, Paul Grange* et *Bernard Delmon* 345

Sur un facteur méconnu dans la dispersion des espèces oxydées de molybdène et de cobalt à la surface du support des catalyseurs d'hydrodésulfuration, par *Bernard Delmon, Paul Grange, Maria-Angelica Apecetche, Patricio Gajardo* et *Francis Delannay* 401

Interaction du benzène et de l'hydrogène avec des catalyseurs au platine déposé sur zéolithe NaY ou silice, étudiée par molécules marquées au ^{14}C, par *Cvetana Besoukhanova, Jean-Pierre Candy* et *Michel Forissier* 479

Activation de la silice par l'hydrogène en présence du platine déposé sur alumine et son aptitude à catalyser l'hydrogénation partielle du benzène et de l'acétylène, par *Michel Lacroix, Gérard Pajonk* et *Stanislas Jean Teichner* 499

Catalyseurs à base de fer : influence de la nature du support sur la réductibilité du fer et sur l'activation de l'hydrogène, par *Jean-Alain Dalmon, Roger Dutartre* et *Guy-Antonin Martin* 557

Thermodynamique chimique

Adsorption de gaz facilement condensable par les zéolites. Forme de la courbe caractéristique utilisable à des fins de réfrigération ou de chauffage, par *Marie-Hélène Simonot-Grange* et *Jean-Jacques Guilleminot* .. 305

Électrochimie

Sur quelques conséquences thermodynamiques et cinétiques du polymorphisme des produits d'électroréduction de $NiPS_3$, par *Alain Le Mehaute* 309

Effet de la nature du métal et de sa dispersion sur son activité pour les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène, par *Jacques Barbier* et *Maria-Emma Gonzalez* 313

Impédance d'une électrode monocristalline de GaP en milieu alcalin, par *Jean-Lou Sculfort, Anne-Marie Baticle* et *Jacques Gautron* 317

Comportement électrochimique d'une électrode de séléniure de zinc monocristalline, par *Jacques Gautron, Philippe Lemasson, Felipe Rabago* et *Robert Triboulet*. 349

Étude des courbes capacité différentielle-potentiel, dans le cas d'électrodes d'or (100) massives ou en couches minces, au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium, par *Jean Lecœur, Claude Sella* et *Jean-Claude Martin* 447

Électrochimie appliquée

Application des mesures diélectriques à l'étude de milieux poreux contenant des solutions salines, par *Jean Mamy* et *Claude Picot* 483

Pages

Photochimie

Comportement photochimique de la triméthylbenzoquinone et de la triméthylhydroquinone en solution aqueuse diluée, par *Gisèle Bonhomme* et *Jacques Lemaire* 353

Chimie du solide

Sur une nouvelle série de composés du rhénium VII : les perrhénates doubles de sodium et de lanthanides, par *Zahoua Aït Ali Slimane, Jean-Paul Silvestre* et *William Freundlich* 409

Sur les systèmes TiS_2-A_2S (A = Na et K), par *Pierre Colombet, Michel Danot, Jean-Claude Jumas* et *Étienne Philippot* 411

Étude cristallographique du système FeS-Ga_2S_3, par *Leïla Dogguy-Smiri, Marie-Paule Pardo* et *Nguyen-Huy Dung* 415

Détermination des caractéristiques de conductivité électrique du fluorure stanneux SnF_2, par *Denis Ansel* et *Jean Debuigne* 451

Nouveaux verres conducteurs par les ions Ag^+ et Li^+, par *Jean-Pierre Malugani, Alain Wasniewski, Michel Doreau* et *Guy Robert* 455

Application de la RMN à la détermination du mécanisme de conduction dans trois électrolytes solides de structure feuilletée, par *Jean Sénégas, Anne-Marie Villepastour* et *Claude Delmas* 561

Métallographie

Nouveau mode de précipitation du carbure de type $M_{23}C_6$ dans un acier inoxydable austénitique contenant du niobium, par *Nobuzo Terao* et *Bimalendu Sasmal* .. 487

Thermodynamique métallurgique

Mesure calorimétrique directe de l'énergie totale d'élimination des lacunes thermiques retenues par trempe dans un alliage polycristallin ordonné $L2_0$ de composition $Fe_{48,9}Al_{51,1}$, par *Dominique Babel, Michel Dirand, Jean Hertz* et *Pierre Lesbats* 357

Métallurgie

Hétérodiffusion, à dilution infinie, du manganèse dans le platine pur, par *Denis Ansel* et *Jean Debuigne* 507

Chimie métallurgique

Mesure de l'auto-diffusion superficielle d'un métal aux environs de la température ambiante, par *Marie-Geneviève Barthès* et *Gordon Rhead* 539

Chimie physique macromoléculaire

Influence de la pression sur les perméabilités de membranes de diacétate de cellulose en présence de divers solutés, par *Boguslaw Grochalski, Jean-Louis Halary, Claudine Noël* et *Lucien Monnerie* 491

Chimie de coordination

Complexation des ions plomb (II) par l'acide pyridinecarboxylique-2, par *Yesr Khayat, Monique Cromer-Morin* et *Jean-Pierre Scharff* 265

Pages

Les perchlorates anhydres de fer, par *Moncef Chaabouni, Jean-Louis Pascal, André Claude Pavia, Jacqueline Potier* et *Antoine Potier* 419

Sur un nouveau type de « bleu de platine », par *Jean-Pierre Laurent, Paule Lepage* et *Fernand Gallais*... 543

Étude du chélate formé entre l'acide borique et la dopamine par résonance magnétique nucléaire du carbone-13, par *Maurice Pasdeloup* et *Colette Brisson*... 565

Chimie structurale

Moments dipolaires et distribution électronique dans quelques hétérocycles benzazoliques, par *Anne-Marie Galy, Jeannine Llinarès, Jean-Pierre Galy* et *Jacques Barbe* 459

Moments dipolaires et géométrie moléculaire de la méthyl-10 phénothiazine et de la chloro-2 méthyl-10 phénothiazine, par *Claire Levayer, Anne-Marie Galy* et *Jacques Barbe* 569

Cristallochimie

Étude structurale à basse température des trihalogénures PCl_3 (133K), PBr_3 (193K) et $AsCl_3$ (253K), par *Renée Enjalbert* et *Jean Galy* 259

Sur le diborure-dicarbure de calcium, par *Thierry Bréant, Daniel Pensec, Joseph Bauer* et *Jean Debuigne* 261

Sur une nouvelle série de composés de l'étain II : les halogénoisothiocyanates Sn (NCS) X avec X = F, Cl, Br ou I, par *Zahra Al Oraibi, William Granier, Serge Vilminot* et *Louis Cot* 361

Détermination de la configuration moléculaire du ferrocène Fe $(C_5H_5)_2$ dans sa phase ordonnée à 130 K, par *Gérard Clec'h, Gilbert Calvarin, Jean François Bérar* et *Daniel André* 523

Chimie analytique

Perturbations dues aux diffusions Raman et Rayleigh en spectrofluorimétrie; application de la méthode d'excitation synchrone au dosage du phénol dans l'eau, par *Jean-Claude André, Michel Bouchy* et *Marie-Laure Viriot* 365

Propriétés acides et complexantes de l'acide violurique, par *Naseem Delannoy, Albert Delannoy, Jean Hennion* et *Jacques Nicole* 527

Chimie minérale

Hétérocycles inorganiques. Étude des cages moléculaires $S_5N_3(CH_2OH)_3$ et $S_4N_4(CH_2OH)_4$, par *Henri Garcia-Fernandez* 269

Solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel à 1 273 K, par *Marie-Chantal Trinel-Dufour, Zoubir Derriche* et *Pierre Perrot* 273

Protonation de la monofluoroacétone (fluoro-1 propanone) en milieu superacide HF-SbF_5, par *Claude Belin, Jacqueline Potier, Paul Rimmelin* et *Jean Sommer* 277

Sur la localisation des ions fluorure dans les carbonate-apatites de type B, par *Mireille Vignoles* et *Gilbert Bonel* 321

Détermination des constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates (III), par *Jacques Dumonceau, Serge Bigot, Michel Treuil, Jacques Faucherre* et *Francine Fromage* 325

Équilibre de phases dans le système Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3, par *Hildegard Kerner-Czeskleba* 369

Sur l'existence de nouveaux composés d'addition de l'oxytétrafluorure d'uranium. Préparation des composés $UOF_4.nSbF_5$ ($n = 1$, 2 ou 3) et structure cristalline de $UOF_4.2\ SbF_5$, par *Roland Bougon, John Fawcett, John H. Holloway* et *David R. Russell* 423

Étude par spectrométrie hertzienne de la répartition des cations de la Zéolithe NaA faiblement hydratée, par *Jean-Claude Carru, Léon Gengembre, Alain Chapoton* et *Bernard Vandorpe* 427

Dépôt homogène de platine sur zéolithe par échange cationique avec compétition, par *Fernando Ribeiro, Christian Marcilly* et *Gérard Thomas* 431

Le système bromo-3 pyridine-acide perchlorique. Étude de la protonation et de la liaison hydrogène, par *Claude Belin* et *Seyed Ali Reza Pichvay* 435

Réduction de mélanges NiO-$NiFe_2O_4$ par transport chimique à 1 273 K, par *Marie-Chantal Trinel-Dufour, Gérard Pouillard* et *Pierre Perrot* 463

Spectres vibrationnels des composés $K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O et $K_2(UO_2)_3F_8$-4 H_2O, par *Nguyen Quy Dao, Henry Brusset* et *Mohammed Knidiri* 511

Chimie organique

Étude d'une série de spiropyrannes benzothiazoliniques adaptés à un procédé photographique non argentique, par *Jacky Kister* et *Jacques Metzger* 281

N-dialkylallophanoyl acétamidines et propionamidines. Leur transformation en dioxotétrahydro *s*-triazines alkylées, par *André Étienne, Georges Lonchambon, Jacques Roques, Bernard Lemmens* et *François Pintard*. 285

Détermination par RMN du ^{13}C de la configuration des alcools allyliques RCH=CR'CH_2OH, par *Bernard Jousseaume* et *Jean-Georges Duboudin* 289

Contribution à l'étude de la réactivité du diméthyl-2.3 benzo (*b*) sélénophène, par *Paul Cagniant, Gilbert Kirsch* et *Léon Christiaens* 333

Synthèse de polychlorocyclopropanes fonctionnels et de quelques dérivés : cyclopropènes, méthylènecyclopropane et spiropentane perchlorés, par *Claude Raulet*. 337

Études sur l'alkylation de nitrobenzène par le cyclopropane, par *Iradj Partchamazad, Morteza Khosrovi* et *Myriam Fakhraï* 373

Synthèse de (chloro-5 pyridyl-2)-6 (méthyl-4 pipérazinyl-1) carbonyloxy-5 oxo-7 dihydro-6,7 5 H-pyrrolo [3,4-*b*] pyrazine, par *Claude Jeanmart* et *Claude Cotrel* 377

Compétition S_N2-transfert d'électrons (TE) lors de l'alcoylation des radicaux-anions aromatiques, par *Jean-Paul Mazaleyrat* et *Zoltan Welvart* 379

Nouvelle méthode de synthèse des dérivés de la 4-H furo (3,2-*c*) pyrone-4, par *Louis Mavoungou Gomès, Jacques Cabarès* et *Michel Aicart* 381

Addition et condensation d'esters acétyléniques sur les Δ_2 thiazolines. Cas particuliers du propiolate de méthyle et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, par *Catherine Rocheville-Divorne* et *Jean-Pierre Roggero*.. 385

Pages

Sur la réaction de déquaternarisation des halogénures de pyrazolium et indazolium, par *José Elguero* et *Modesta Espada* 439

Action du phényllithium sur la méthyl-2 quinoxaline, par *Jean-Michel Vierfond, Yvette Mettey* et *Marcel Miocque* 467

Addition d'acides aminés sur des aldéhydes en présence de cyanoborohydrure de sodium, par *Jean Bastide, Camille Coste* et *Jean-Louis Marty* 471

L'auto-assemblage du 5'-GMP : présence d'un équilibre entre plusieurs formes, par *Marie Borzo* et *Pierre Laszlo* 475

Sur les difficultés d'interprétation de spectres de RMN de systèmes arénobishomotroponiques, par *Bernard Hanquet* et *Roger Guilard* 515

Amino-1 diènes-1.3 et méthylthio-1 diènes-1.3 comportant en 4 un ou deux groupements fonctionnels électroattracteurs, par *Alain Reliquet* et *Françoise Reliquet* 531

Réduction électrochimique de la méthylstyrylsulfone et du méthylstyrylsulfoxyde en présence d'électrophiles, par *Henning Lund* et *Chantal Degrand* 535

Condensation intermoléculaire en milieu polyphosphate d'éthyle (PPE), une nouvelle voie d'accès aux dimères de tétralones, par *Jacques Chenault* et *Claude Sainson* 545

Sur quelques dérivés du dihydro-2.3 dihydroxy-2.3 benzo (b) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle, par *Joseph Morvan* et *Ernest Cerutti* 577

Pages

Transfert de phase solide-liquide. Activité catalytique comparée des polyéthylèneamines dans les réactions de substitution nucléophile, par *Souhail Farhat, Roger Gallo* et *Jacques Metzger* 581

Synthèse de β, γ-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire, par *René Golse, Mireille Bourhis* et *Jean-Jacques Bosc* 585

Catalyse hétérogène

Démonstration du caractère bisite du craquage des carbocations, par *Mohammed El Malki, Jean-Pierre Franck, Gérard Thomas* et *Roger Montarnal* 503

Chimie organométallique

Réduction électrochimique des complexes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2VL$ ($L = CNC_6H_{11}$ et CO), par *Claude Moïse, Nabil El Murr, Marcel Riveccié* et *Jean Tirouflet* 329

Synthèse de complexes difonctionnalisés du titane, par *Jack Besançon, Dimitri Camboli, Bernard Trimaille, Maurice Colette* et *Jean Tirouflet* 573

Chimie biologique

Dédoublement des acides α-aminés par hydrolyse stéréosélective de leurs esters catalysée par des complexes chiraux de métaux de transition immobilisés sur des supports macromoléculaires, par *Nicolas Spassky, Michel Reix, Jean-Paul Guetté, Marguerite Guetté, Marie-Odile Sepulchre* et *Jean-Marie Blanchard* 589

II. — AUTEURS

MM. Pages

A

AICART (Michel). — Voir *Mavoungou Gomès* (*Louis*) et *divers* 381

AÏT ALI SLIMANE (Zahoua), Jean-Paul SILVESTRE et William FREUNDLICH. — Sur une nouvelle série de composés du rhénium VII : les perrhénates doubles de sodium et de lanthanides 409

AL ORAIBI (Zahra), William GRANIER, Serge VILMINOT et Louis COT. — Sur une nouvelle série de composés de l'étain II : les halogénoisothiocyanates Sn (NCS) X avec X = F, Cl, Br ou I 361

ANDRÉ (Daniel). — Voir *Clec'h* (*Gérard*) et *divers* ... 523

ANDRÉ (Jean-Claude), Michel BOUCHY et Marie-Laure VIRIOT. — Perturbations dues aux diffusions Raman et Rayleigh en spectrofluorimétrie; application de la méthode d'excitation synchrone au dosage du phénol dans l'eau 365

ANSEL (Denis) et Jean DEBUIGNE. — Détermination des caractéristiques de conductivité électrique du fluorure stanneux SnF_2 451

— Hétérodiffusion, à dilution infinie, du manganèse dans le platine pur 507

APECETCHE (Maria-Angelica). — Voir *Delmon* (*Bernard*) et *divers* 401

B

BABEL (Dominique), Michel DIRAND, Jean HERTZ et Pierre LESBATS. — Mesure calorimétrique directe de l'énergie totale d'élimination des lacunes thermiques retenues par trempe dans un alliage polycristallin ordonné $L2_0$ de composition $Fe_{48,9}Al_{51,1}$ 357

BARBE (Jacques). — Voir *Galy* (*Anne-Marie*) et *divers* 459

— Voir *Levayer* (*Claire*) et *divers* 569

BARBIER (Jacques) et Maria-Emma GONZALEZ. — Effet de la nature du métal et de sa dispersion sur son activité pour les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène 313

BARTHÈS (Marie-Geneviève) et Gordon RHEAD. — Mesure de l'auto-diffusion superficielle d'un métal aux environs de la température ambiante 539

BASTIDE (Jean), Camille COSTE et Jean-Louis MARTY. — Addition d'acides aminés sur des aldéhydes en présence de cyanoborohydrure de sodium 471

BATICLE (Anne-Marie). — Voir *Sculfort* (*Jean-Lou*) et *divers* 317

BAUER (Joseph). — Voir *Bréant* (*Thierry*) et *divers* ... 261

BAUER (Pierre). — Voir *Seguin* (*Jean-Paul*) et *divers* .. 293

BELIN (Claude) et Seyed Ali Reza PICHVAY. — Le système bromo-3 pyridine-acide perchlorique. Étude de la protonation et de la liaison hydrogène ... 435

BELIN (Claude), Jacqueline POTIER, Paul RIMMELIN et Jean SOMMER. — Protonation de la monofluoroacétone (fluoro-1 propanone) en milieu superacide $HF\text{-}SbF_5$ 277

MM. Pages

BÉRAR (Jean François). — Voir *Clec'h* (*Gérard*) et *divers* 523

BESANÇON (Jack), Dimitri CAMBOLI, Bernard TRIMAILLE, Maurice COLETTE et Jean TIROUFLET. — Synthèse de complexes difonctionnalisés du titane 573

BESOUKHANOVA (Cvetana), Jean-Pierre CANDY et Michel FORISSIER. — Interaction du benzène et de l'hydrogène avec des catalyseurs au platine déposé sur zéolithe NaY ou silice, étudiée par molécules marquées au ^{14}C 479

BIGOT (Serge). — Voir *Dumonceau* (*Jacques*) et *divers* .. 325

BISCH (Paulo Mascarello). — Voir *Dalle-Vedove* (*Walter*) et *divers* 297

BLANCHARD (Jean-Marie). — Voir *Spassky* (*Nicolas*) et *divers* 589

BOLLINGER (Jean-Claude). — Voir *Yvernault* (*Théophile*) et *divers* 519

BONEL (Gilbert). — Voir *Vignoles* (*Mireille*) 321

BONHOMME (Gisèle) et Jacques LEMAIRE. — Comportement photochimique de la triméthylbenzoquinone et de la triméthylhydroquinone en solution aqueuse diluée 353

BORZO (Marie) et Pierre LASZLO. — L'auto-assemblage du 5'-GMP : présence d'un équilibre entre plusieurs formes 475

BOSC (Jean-Jacques). — Voir *Golse* (*René*) et *divers* ... 585

BOUCHY (Michel). — Voir *André* (*Jean-Claude*) et *divers* 365

BOUGON (Roland), John FAWCETT, John H. HOLLOWAY et David R. RUSSELL. — Sur l'existence de nouveaux composés d'addition de l'oxytétrafluorure d'uranium. Préparation des composés $UOF_4.nSbF_5$ (n = 1, 2 ou 3) et structure cristalline de $UOF_4.2SbF_5$ 423

BOURHIS (Mireille). — Voir *Golse* (*René*) et *divers* ... 585

BRÉANT (Thierry), Daniel PENSEC, Joseph BAUER et Jean DEBUIGNE. — Sur le diborure-dicarbure de calcium 261

BRISSON (Colette). — Voir *Pasdeloup* (*Maurice*) ... 565

BRUSSET (Henry). — Voir *Nguyen Quy Dao* et *divers* .. 511

C

CABARÈS (Jacques). — Voir *Mavoungou Gomès* (*Louis*) et *divers* 381

CAGNIANT (Paul), Gilbert KIRSCH et Léon CHRISTIAENS. — Contribution à l'étude de la réactivité du diméthyl-2.3 benzo (b) sélénophène 333

CALVARIN (Gilbert). — Voir *Clec'h* (*Gérard*) et *divers* 523

CAMBOLI (Dimitri). — Voir *Besançon* (*Jack*) et *divers*. 573

CANDY (Jean-Pierre). — Voir *Besoukhanova* (*Cvetana*) et *divers* 479

CAPDERROQUE (Georgette). — Voir *Freymann* (*René*) et *divers* 443

MM. Pages

CARBONNEL (Luce). – Voir *Guieu* (*Raymond*) et *divers* ... 495
– Voir *Rosso* (*Jean-Claude*) et *divers* ... 393

CARRU (Jean-Claude), Léon GENGEMBRE, Alain CHAPOTON et Bernard VANDORPE. – Étude par spectrométrie hertzienne de la répartition des cations de la Zéolithe NaA faiblement hydratée ... 427

CERUTTI (Ernest). – Voir *Morvan* (*Joseph*) ... 577

CHAABOUNI (Moncef), Jean-Louis PASCAL, André Claude PAVIA, Jacqueline POTIER et Antoine POTIER. – Les perchlorates anhydres de fer ... 419

CHAPOTON (Alain). – Voir *Carru* (*Jean-Claude*) et *divers* ... 427

CHENAULT (Jacques) et Claude SAINSON. – Condensation intermoléculaire en milieu polyphosphate d'éthyle (PPE), une nouvelle voie d'accès aux dimères de tétralones ... 545

CHOPIN-DUMAS (Josette). – Diagramme d'état de la réaction de Bray ... 553

CHRISTIAENS (Léon). – Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers* ... 333

CHRISTIANY (Lucien), Hervé FUZELLIER, Philippe LAGRANGE et Albert HÉROLD. – Physisorption de l'hydrogène par un composé d'insertion ZrS_2Cs_x. 549

CLEC'H (Gérard), Gilbert CALVARIN, Jean François BÉRAR et Daniel ANDRÉ. – Détermination de la configuration moléculaire du ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ dans sa phase ordonnée à 130 K ... 523

CLECHET (Paul), Claude MARTELET, Jean-René MARTIN et René OLIER. – Réduction de solutions mercuriques à la surface du dioxyde de titane sous illumination ... 405

COLETTE (Maurice). – Voir *Besançon* (*Jack*) et *divers*. 573

COLOMBET (Pierre), Michel DANOT, Jean-Claude JUMAS et Étienne PHILIPPOT. – Sur les systèmes TiS_2-A_2S (A = Na et K) ... 411

COLSON (Jean-Claude). – Voir *Dumas* (*Paul*) et *divers* ... 341

COMBET (Serge), Claude ROSSI et Jean TUECH. – Thermodynamique de la dissociation avec changement de conformation d'un polyacide carboxylique ... 389

COSTE (Camille). – Voir *Bastide* (*Jean*) et *divers* ... 471

COT (Louis). – Voir *Al Oraibi* (*Zahra*) et *divers* ... 361

COTREL (Claude). – Voir *Jeanmart* (*Claude*) ... 377

COUPET (Bernard). – Calcul symbolique sur les algèbres de Banach des multiplicateurs de $\mathscr{F}$ H[1] (**T**) et $\mathscr{F}$ H[1] (**R**) ... 1073

CROMER-MORIN (Monique). – Voir *Khayat* (*Yesr*) et *divers* ... 265

D

DALLE-VEDOVE (Walter), Paulo Mascarello BISCH, Albert SANFELD et Annie STEINCHEN. – Réactions chimiques et mouvement de surface fluide ... 297

DALMON (Jean-Alain), Roger DUTARTRE et Guy-Antonin MARTIN. – Catalyseurs à base de fer : influence de la nature du support sur la réductibilité du fer et sur l'activation de l'hydrogène ... 557

MM. Pages

DANOT (Michel). – Voir *Colombet* (*Pierre*) et *divers* .. 411

DEBUIGNE (Jean). – Voir *Ansel* (*Denis*) ... 451, 507
– Voir *Bréant* (*Thierry*) et *divers* ... 261

DEGRAND (Chantal). – Voir *Lund* (*Henning*) ... 535

DE KEPPER (Patrick) et Werner HORSTHEMKE. – Étude d'une réaction chimique périodique. Influence de la lumière et transitions induites par un bruit externe ... 251

DELANNAY (Francis). – Voir *Delmon* (*Bernard*) et *divers* ... 401

DELANNOY (Albert). – Voir *Delannoy* (*Naseem*) et *divers* ... 527

DELANNOY (Naseem), Albert DELANNOY, Jean HENNION et Jacques NICOLE. – Propriétés acides et complexantes de l'acide violurique ... 527

DELMAS (Claude). – Voir *Sénégas* (*Jean*) et *divers* ... 561

DELMON (Bernard). – Voir *Gajardo* (*Patricio*) et *divers* ... 345

DELMON (Bernard), Paul GRANGE, Maria-Angelica APECETCHE, Patricio GAJARDO et Francis DELANNAY. – Sur un facteur méconnu dans la dispersion des espèces oxydées de molybdène et de cobalt à la surface du support des catalyseurs d'hydrodésulfuration ... 401

DERRICHE (Zoubir). – Voir *Trinel-Dufour* (*Marie-Chantal*) et *divers* ... 273

DIRAND (Michel). – Voir *Babel* (*Dominique*) et *divers*. 357

DOGGUY-SMIRI (Leïla), Marie-Paule PARDO et NGUYEN-HUY DUNG. – Étude cristallographique du système FeS-Ga_2S_3 ... 415

DOREAU (Michel). – Voir *Malugani* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 455

DUBOUDIN (Jean-Georges). – Voir *Jousseaume* (*Bernard*) ... 289

DOUCET (Jean-Pierre). – Voir *Seguin* (*Jean-Paul*) et *divers* ... 293

DUMAS (Paul), Alexis STEINBRUNN et Jean-Claude COLSON. – Premiers stades de la sulfuration de l'oxyde de cobalt (100) par le sulfure d'hydrogène sous très faible pression ... 341

DUMONCEAU (Jacques), Serge BIGOT, Michel TREUIL, Jacques FAUCHERRE et Francine FROMAGE. – Détermination des constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates (III) ... 325

DUTARTRE (Roger). – Voir *Dalmon* (*Jean-Alain*) et *divers* ... 557

E

ELGUERO (José) et Modesta ESPADA. – Sur la réaction de déquaternarisation des halogénures de pyrazolium et indazolium ... 439

EL MALKI (Mohammed), Jean-Pierre FRANCK, Gérard THOMAS et Roger MONTARNAL. – Démonstration du caractère bisite du craquage des carbocations ... 503

EL MURR (Nabil). – Voir *Moïse* (*Claude*) et *divers* .. 329

ENJALBERT (Renée) et Jean GALY. – Étude structurale à basse température des trihalogénures PCl_3 (133K), PBr_3 (193K) et $AsCl_3$ (253K) ... 259

MM. Pages

ESPADA (Modesta). — Voir *Elguero* (*José*)....... 439

ÉTIENNE (André), Georges LONCHAMBON, Jacques ROQUES, Bernard LEMMENS et François PINTARD. — N-dialkylallophanoyl acétamidines et propionamidines. Leur transformation en dioxotétrahydro *s*-triazines alkylées........................... 285

F

FAKHRAÏ (Myriam). — Voir *Partchamazad* (*Iradj*) et *divers*.................................... 373

FARHAT (Souhail), Roger GALLO et Jacques METZGER. — Transfert de phase solide-liquide. Activité catalytique comparée des polyéthylèneamines dans les réactions de substitution nucléophile...... 581

FAUCHERRE (Jacques). — Voir *Dumonceau* (*Jacques*) et *divers*.................................... 325

FAVIER (Roland). — Voir *Rosso* (*Jean-Claude*) et *divers*.................................... 393

FAWCETT (John). — Voir *Bougon* (*Roland*) et *divers*.. 423

FORISSIER (Michel). — Voir *Besoukhanova* (*Cvetana*) et *divers*.................................... 479

FRANCK (Jean-Pierre). — Voir *El Malki* (*Mohammed*) et *divers*.................................... 503

FREUNDLICH (William). — Voir *Aït Ali Slimane* (*Zahoua*) et *divers*............................ 409

FREYMANN (René), Henri GARCIA-FERNANDEZ, Marguerite SELIM et Georgette CAPDERROQUE. — Étude par spectroscopie infrarouge des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de cyclothioiminoalcools S_7 NCH_2OH, S_5 $(NCH_2OH)_3$-1.3.5 et S_4 $(NCH_2OH)_4$-1.3.5.7....................... 443

FROMAGE (Francine). — Voir *Dumonceau* (*Jacques*) et *divers*.................................... 325

FUZELLIER (Hervé). — Voir *Christiany* (*Lucien*) et *divers*.................................... 549

G

GAJARDO (Patricio). — Voir *Delmon* (*Bernard*) et *divers*.................................... 401

GAJARDO (Patricio), Albert MATHIEUX, Paul GRANGE et Bernard DELMON. — Mesures par spectroscopie d'électrons (ESCA) et résonance paramagnétique électronique (RPE) sur des catalyseurs d'hydrodésulfuration ayant travaillé sous pression... 345

GALLAIS (Fernand). — Voir *Laurent* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................................... 543

GALLO (Roger). — Voir *Farhat* (*Souhail*) et *divers*... 581

GALY (Anne-Marie). — Voir *Levayer* (*Claire*) et *divers*.................................... 569

GALY (Anne-Marie), Jeannine LLINARÈS, Jean-Pierre GALY et Jacques BARBE. — Moments dipolaires et distribution électronique dans quelques hétérocycles benzazoliques........................ 459

GALY (Jean). — Voir *Enjalbert* (*Renée*)............ 259

GALY (Jean-Pierre). — Voir *Galy* (*Anne-Marie*) et *divers*.................................... 459

MM. Pages

GARCIA-FERNANDEZ (Henri). — Hétérocycles inorganiques. Étude des cages moléculaires S_5N_3 $(CH_2OH)_3$ et S_4N_4 $(CH_2OH)_4$............................ 269

— Voir *Freymann* (*René*) et *divers*................ 443

GAUTRON (Jacques). — Voir *Sculfort* (*Jean-Lou*) et *divers*.................................... 317

GAUTRON (Jacques), Philippe LEMASSON, Felipe RABAGO et Robert TRIBOULET. — Comportement électrochimique d'une électrode de séléniure de zinc monocristalline......................... 349

GENGEMBRE (Léon). — Voir *Carru* (*Jean-Claude*) et *divers*.................................... 427

GOLSE (René), Mireille BOURHIS et Jean-Jacques BOSC. — Synthèse de β, γ-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire...................... 585

GONZALEZ (Maria-Emma). — Voir *Barbier* (*Jacques*). 313

GRANGE (Paul). — Voir *Delmon* (*Bernard*) et *divers*.. 401

GRANIER (William). — Voir *Al Oraibi* (*Zahra*) et *divers*.................................... 361

GROCHALSKI (Boguslaw), Jean-Louis HALARY, Claudine NOËL et Lucien MONNERIE. — Influence de la pression sur les perméabilités de membranes de diacétate de cellulose en présence de divers solutés.. 491

GUETTÉ (Jean-Paul). — Voir *Spassky* (*Nicolas*) et *divers*.................................... 589

GUETTÉ (Marguerite). — Voir *Spassky* (*Nicolas*) et *divers*.................................... 589

GUIEU (Raymond), Jean-Claude ROSSO et Luce CARBONNEL. — Les systèmes binaires eau-éthylène diamine et eau propylène 1.3-diamine........... 495

GUILARD (Roger). — Voir *Hanquet* (*Bernard*).... 515

GUILLEMINOT (Jean-Jacques). — Voir *Simonot-Grange* (*Marie-Hélène*) et *divers*................. 305

H

HALARY (Jean-Louis). — Voir *Grochalski* (*Boguslaw*) et *divers*.................................... 491

HANQUET (Bernard) et Roger GUILARD. — Sur les difficultés d'interprétation de spectres de RMN de systèmes arénobishomotroponiques............ 515

HENNION (Jean). — Voir *Delannoy* (*Naseem*) et *divers*.................................... 527

HÉROLD (Albert). — Voir *Christiany* (*Lucien*) et *divers*.................................... 549

HERTZ (Jean). — Voir *Babel* (*Dominique*) et *divers*... 357

HOLLOWAY (John H.). — Voir *Bougon* (*Roland*) et *divers*.................................... 423

HORSTHEMKE (Werner). — Voir *De Kepper* (*Patrick*). 251

HURWIC (Józef) et Justin Maximilien N'GANDU-MUAMBA. — Moments électriques des liaisons dans les molécules des chlorométhanes................ 301

J

JEANMART (Claude) et Claude COTREL. — Synthèse de (chloro-5 pyridyl-2)-6 (méthyl-4 pipérazinyl-1)

MM. Pages

carbonyloxy-5 oxo-7 dihydro-6,7 5 H-pyrrolo [3,4-*b*] pyrazine 377

JOUSSEAUME (Bernard) et Jean-Georges DUBOUDIN. — Détermination par RMN du ^{13}C de la configuration des alcools allyliques $RCH=CR'CH_2OH$.... 289

JUMAS (Jean-Claude). — Voir *Colombet* (*Pierre*) et *divers*.................................... 411

K

KERMAREC (Maggy). — Voir *Patel* (*Mahendra*) et *divers*.................................... 255

KERNER-CZESKLEBA (Hildegard). — Équilibre de phases dans le système Nd_2O_3-MoO_2-MoO_3....... 369

KHAYAT (Yesr), Monique CROMER-MORIN et Jean-Pierre SCHARFF. — Complexation des ions plomb (II) par l'acide pyridinecarboxylique-2...... 265

KHOSROVI (Morteza). — Voir *Partchamazad* (*Iradj*) et *divers*.................................... 373

KIRSCH (Gilbert). — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers*.. 333

KISTER (Jacky) et Jacques METZGER. — Étude d'une série de spiropyrannes benzothiazoliniques adaptés à un procédé photographique non argentique. 281

KNIDIRI (Mohammed). — Voir *Nguyen Quy Dao* et *divers*.................................... 511

L

LACROIX (Michel), Gérard PAJONK et Stanislas Jean TEICHNER. — Activation de la silice par l'hydrogène en présence du platine déposé sur alumine et son aptitude à catalyser l'hydrogénation partielle du benzène et de l'acétylène.................... 499

LAGRANGE (Philippe). — Voir *Christiany* (*Lucien*) et *divers*.................................... 549

LASZLO (Pierre). — Voir *Borzo* (*Marie*)........... 475

LAURENT (Jean-Pierre), Paule LEPAGE et Fernand GALLAIS. — Sur un nouveau type de « bleu de platine ».................................... 543

LECŒUR (Jean), Claude SELLA et Jean-Claude MARTIN. — Étude des courbes capacité différentielle-potentiel, dans le cas d'électrodes d'or (100) massives ou en couches minces, au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium............ 447

— Voir *Gajardo* (*Patricio*) et *divers*................ 345

LEMAIRE (Jacques). — Voir *Bonhomme* (*Gisèle*).... 353

LEMASSON (Philippe). — Voir *Gautron* (*Jacques*) et *divers*.................................... 349

LE MEHAUTE (Alain). — Sur quelques conséquences thermodynamiques et cinétiques du polymorphisme des produits d'électroréduction de $NiPS_3$.......... 309

LEMMENS (Bernard). — Voir *Étienne* (*André*) et *divers*.................................... 285

LEPAGE (Paule). — Voir *Laurent* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................................... 543

LESBATS (Pierre). — Voir *Babel* (*Dominique*) et *divers*.. 357

LEVAYER (Claire), Anne-Marie GALY et Jacques BARBE. — Moments dipolaires et géométrie moléculaire de la méthyl-10 phénothiazine et de la chloro-2 méthyl-10 phénothiazine........................ 569

MM. Pages

LLINARÈS (Jeannine). — Voir *Galy* (*Anne-Marie*) et *divers*.................................... 459

LONCHAMBON (Georges). — Voir *Étienne* (*André*) et *divers*.................................... 285

LUND (Henning) et Chantal DEGRAND. — Réduction électrochimique de la méthylstyrylsulfone et du méthylstyrylsulfoxyde en présence d'électrophiles......... 535

M

MALUGANI (Jean-Pierre), Alain WASNIEWSKI, Michel DOREAU et Guy ROBERT. — Nouveaux verres conducteurs par les ions Ag^+ et Li^+....... 455

MAMY (Jean) et Claude PICOT. — Application des mesures diélectriques à l'étude de milieux poreux contenant des solutions salines.................. 483

MARCILLY (Christian). — Voir *Ribeiro* (*Fernando*) et *divers*.................................... 431

MARTELET (Claude). — Voir *Clechet* (*Paul*) et *divers*.. 405

MARTIN (Guy-Antonin). — Voir *Dalmon* (*Jean-Alain*) et *divers*.................................... 557

MARTIN (Jean-Claude). — Voir *Lecœur* (*Jean*) et *divers*.................................... 447

MARTIN (Jean-René). — Voir *Clechet* (*Paul*) et *divers*.. 405

MARTY (Jean-Louis). — Voir *Bastide* (*Jean*) et *divers*.. 471

MATHIEUX (Albert). — Voir *Gajardo* (*Patricio*) et *divers*.................................... 345

MAVOUNGOU GOMÈS (Louis), Jacques CABARÈS et Michel AICART. — Nouvelle méthode de synthèse des dérivés de la 4-H furo (3,2-*c*) pyrone-4........ 381

MAZALEYRAT (Jean-Paul) et Zoltan WELVART. — Compétition SN_2-transfert d'électrons (TE) lors de l'alcoylation des radicaux-anions aromatiques...... 379

METTEY (Yvette). — Voir *Vierfond* (*Jean-Michel*) et *divers*.................................... 467

METZGER (Jacques). — Voir *Farhat* (*Souhail*) et *divers*.................................... 581

— Voir *Kister* (*Jacky*)........................... 281

MICHARD (Gil) et Gérald OUZOUNIAN. — Dissolution d'une solution solide. Étude préliminaire..... 397

MIOCQUE (Marcel). — Voir *Vierfond* (*Jean-Michel*) et *divers*.................................... 467

MOÏSE (Claude), Nabil EL MURR, Marcel RIVECCIÉ et Jean TIROUFLET. — Réduction électrochimique des complexes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2VL$ ($L = CNC_6H_{11}$ et CO).. 329

MONNERIE (Lucien). — Voir *Grochalski* (*Boguslaw*) et *divers*.................................... 491

MONTARNAL (Roger). — Voir *El Malki* (*Mohammed*) et *divers*.................................... 503

MORVAN (Joseph) et Ernest CERUTTI. — Sur quelques dérivés du dihydro-2.3 dihydroxy-2.3 benzo (b) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle... 577

N

N'GANDU-MUAMBA (Justin Maximilien). — Voir *Hurwic* (*Józef*).................................... 301

NGUYEN-HUY DUNG. — Voir *Dogguy-Smiri* (*Leïla*) et *divers*.................................... 415

MM. Pages

NGUYEN QUY DAO, Henry BRUSSET et Mohammed KNIDIRI. — Spectres vibrationnels des composés $K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O et $K_2(UO_2)_3F_8$-4 H_2O 511

NICOLE (Jacques). — Voir *Delannoy* (*Naseem*) et *divers* 527

NOËL (Claudine). — Voir *Grochalski* (*Boguslaw*) et *divers* 491

O

OLIER (René). — Voir *Clechet* (*Paul*) et *divers* 405

OUZOUNIAN (Gérald). — Voir *Michard* (*Gil*) 397

P

PAJONK (Gérard). — Voir *Lacroix* (*Michel*) et *divers* .. 499

PARDO (Marie-Paule). — Voir *Dogguy-Smiri* (*Leïla*) et *divers* 415

PARTCHAMAZAD (Iradj), Morteza KHOSROVI et Myriam FAKHRAÏ. — Études sur l'alkylation de nitrobenzène par le cyclopropane 373

PASCAL (Jean-Louis). — Voir *Chaabouni* (*Moncef*) et *divers* 419

PASDELOUP (Maurice) et Colette BRISSON. — Étude du chélate formé entre l'acide borique et la dopamine par résonance magnétique nucléaire du carbone-13 565

PATEL (Mahendra), Maggy KERMAREC, Paul RABETTE et Henri PEZERAT. — Étude thermique de la vermiculite magnésienne de Prayssac échangée au Ni^{2+} 255

PAVIA (André Claude). — Voir *Chaabouni* (*Moncef*) et *divers* 419

PENSEC (Daniel). — Voir *Bréant* (*Thierry*) et *divers* ... 261

PERROT (Pierre). — Voir *Trinel-Dufour* (*Marie-Chantal*) et *divers* 273, 463

PEZERAT (Henri). — Voir *Patel* (*Mahendra*) et *divers* .. 255

PHILIPPOT (Étienne). — Voir *Colombet* (*Pierre*) et *divers* 411

PICHVAY (Seyed Ali Reza). — Voir *Belin* (*Claude*) ... 435

PICOT (Claude). — Voir *Mamy* (*Jean*) 483

PINTARD (François). — Voir *Étienne* (*André*) et *divers* 285

POTIER (Antoine). — Voir *Chaabouni* (*Moncef*) et *divers* 419

POTIER (Jacqueline). — Voir *Belin* (*Claude*) et *divers* .. 277

— Voir *Chaabouni* (*Moncef*) et *divers* 419

POUILLARD (Gérard). — Voir *Trinel-Dufour* (*Marie-Chantal*) et *divers* 463

R

RABAGO (Felipe). — Voir *Gautron* (*Jacques*) et *divers* .. 349

RABETTE (Paul). — Voir *Patel* (*Mahendra*) et *divers* .. 255

RAULET (Claude). — Synthèse de polychlorocyclopropanes fonctionnels et de quelques dérivés : cyclopropènes, méthylènecyclopropane et spiropentane perchlorés 337

REIX (Michel). — Voir *Spassky* (*Nicolas*) et *divers* 589

RELIQUET (Alain) et Françoise RELIQUET. — Amino-1 diènes-1.3 et méthylthio-1 diènes-1.3 comportant en 4 un ou deux groupements fonctionnels électroattracteurs 531

RELIQUET (Françoise). — Voir *Reliquet* (*Alain*) 531

RHEAD (Gordon). — Voir *Barthès* (*Marie-Geneviève*). 539

RIBEIRO (Fernando), Christian MARCILLY et Gérard THOMAS. — Dépôt homogène de platine sur zéolithe par échange cationique avec compétition ... 431

RIMMELIN (Paul). — Voir *Belin* (*Claude*) et *divers* ... 277

RIVECCIÉ (Marcel). — Voir *Moïse* (*Claude*) et *divers* .. 329

ROBERT (Guy). — Voir *Malugani* (*Jean-Pierre*) et *divers* 455

ROCHEVILLE-DIVORNE (Catherine) et Jean-Pierre ROGGERO. — Addition et condensation d'esters acétyléniques sur les Δ_2 thiazolines. Cas particuliers du propiolate de méthyle et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle 385

ROGGERO (Jean-Pierre). — Voir *Rocheville-Divorne* (*Catherine*) 385

ROQUES (Jacques). — Voir *Étienne* (*André*) et *divers* .. 285

ROSSI (Claude). — Voir *Combet* (*Serge*) et *divers* 389

ROSSO (Jean-Claude). — Voir *Guieu* (*Raymond*) et *divers* 495

ROSSO (Jean-Claude), Roland FAVIER et Luce CARBONNEL. — Le système binaire eau-isobutylamine. Mise en évidence de 4 hydrates nouveaux 393

RUSSELL (David R.). — Voir *Bougon* (*Roland*) et *divers* 423

S

SAINSON (Claude). — Voir *Chenault* (*Jacques*) 545

SANFELD (Albert). — Voir *Dalle-Vedove* (*Walter*) et *divers* 297

SASMAL (Bimalendu). — Voir *Terao* (*Nobuzo*) 487

SCHARFF (Jean-Pierre). — Voir *Khayat* (*Yesr*) et *divers* 265

SCULFORT (Jean-Lou), Anne-Marie BATICLE et Jacques GAUTRON. — Impédance d'une électrode monocristalline de GaP en milieu alcalin 317

SEGUIN (Jean-Paul), Pierre BAUER, Raoul UZAN et Jean-Pierre DOUCET. — Associations phénol-éthers aromatiques : relations entre $\Delta\nu_{OH}$ et l'énergie d'orbitales frontières 293

SELIM (Marguerite). — Voir *Freymann* (*René*) et *divers* 443

SELLA (Claude). — Voir *Lecœur* (*Jean*) et *divers* 447

SÉNÉGAS (Jean), Anne-Marie VILLEPASTOUR et Claude DELMAS. — Application de la RMN à la détermination du mécanisme de conduction dans trois électrolytes solides de structure feuilletée 561

SEPULCHRE (Marie-Odile). — Voir *Spassky* (*Nicolas*) et *divers* 589

MM. Pages

SILVESTRE (Jean-Paul). — Voir *Aït Ali Slimane (Zahoua)* et *divers* 409

SIMONOT-GRANGE (Marie-Hélène) et Jean-Jacques GUILLEMINOT. — Adsorption de gaz facilement condensable par les zéolites. Forme de la courbe caractéristique utilisable à des fins de réfrigération ou de chauffage 305

SOMMER (Jean). — Voir *Belin (Claude)* et *divers* 277

SPASSKY (Nicolas), Michel REIX, Jean-Paul GUETTÉ, Marguerite GUETTÉ, Marie-Odile SEPULCHRE et Jean-Marie BLANCHARD. — Dédoublement des acides α-aminés par hydrolyse stéréosélective de leurs esters catalysée par des complexes chiraux de métaux de transition immobilisés sur des supports macromoléculaires 589

STEINBRUNN (Alexis). — Voir *Dumas (Paul)* et *divers* 341

STEINCHEN (Annie). — Voir *Dalle-Vedove (Walter)* et *divers* 297

T

TEICHNER (Stanislas Jean). — Voir *Lacroix (Michel)* et *divers* 499

TERAO (Nobuzo) et Bimalendu SASMAL. — Nouveau mode de précipitation du carbure de type $M_{23}C_6$ dans un acier inoxydable austénitique contenant du niobium 487

THOMAS (Gérard). — Voir *El Malki (Mohammed)* et *divers* 503

— Voir *Ribeiro (Fernando)* et *divers* 431

TIROUFLET (Jean). — Voir *Besançon (Jack)* et *divers* 573

— Voir *Moïse (Claude)* et *divers* 329

TREUIL (Michel). — Voir *Dumonceau (Jacques)* et *divers* 325

TRIBOULET (Robert). — Voir *Gautron (Jacques)* et *divers* 349

TRIMAILLE (Bernard). — Voir *Besançon (Jack)* et *divers* 573

TRINEL-DUFOUR (Marie-Chantal), Zoubir DERRICHE et Pierre PERROT. — Solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel à 1 273 K 273

TRINEL-DUFOUR (Marie-Chantal), Gérard POUILLARD et Pierre PERROT. — Réduction de mélanges NiO-$NiFe_2O_4$ par transport chimique à 1 273 K 463

TUECH (Jean). — Voir *Combet (Serge)* et *divers* 389

U

UZAN (Raoul). — Voir *Seguin (Jean-Paul)* et *divers* 293

V

VANDORPE (Bernard). — Voir *Carru (Jean-Claude)* et *divers* 427

VIERFOND (Jean-Michel), Yvette METTEY et Marcel MIOCQUE. — Action du phényllithium sur la méthyl-2 quinoxaline 467

VIGNOLES (Mireille) et Gilbert BONEL. — Sur la localisation des ions fluorure dans les carbonate-apatites de type B 321

VILLEPASTOUR (Anne-Marie). — Voir *Sénégas (Jean)* et *divers* 561

VILMINOT (Serge). — Voir *Al Oraibi (Zahra)* et *divers* 361

VIRIOT (Marie-Laure). — Voir *André (Jean-Claude)* et *divers* 365

W

WASNIEWSKI (Alain). — Voir *Malugani (Jean-Pierre)* et *divers* 455

WELVART (Zoltan). — Voir *Mazaleyrat (Jean-Paul)* 379

Y

YVERNAULT (Germaine). — Voir *Yvernault (Théophile)* et *divers* 519

YVERNAULT (Théophile), Germaine YVERNAULT et Jean-Claude BOLLINGER. — Sur la préparation et les propriétés physicochimiques de quelques phosphoramides voisins de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) 519